

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Amanda Lélis de Souza

**NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE
CELULOSE ISOLADAS A PARTIR DA CASCA DE FRUTA-DE-LOBO**

(Solanum lycocarpum A. St.-Hill)

Diamantina

2021

Amanda Lélis de Souza

**NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE
CELULOSE ISOLADAS A PARTIR DA CASCA DE FRUTA-DE-LOBO
(*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill)**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Franciele Maria Pelissari
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Carneiro

Diamantina

2021

Catálogo na fonte - Sisbi/UFVJM

S729n Souza, Amanda Lelis de

2021 Nanocompósitos de amido reforçados com nanofibras de celulose isoladas a partir da casca de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) [manuscrito] / Amanda Lelis de Souza. -- Diamantina, 2021.
113 p. : il.

Orientador: Prof. Pelissari, Franciele Maria.

Coorientador: Prof. Guilherme Carneiro.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Diamantina, 2021.

1. Filme biodegradável. 2. Hidrólise ácida. 3. Lobeira. 4. Tratamento químico. 5. Resíduo. 6. Sustentabilidade. I. Pelissari, Franciele Maria. II. Carneiro, Guilherme. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFVJM
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Bibliotecário Rodrigo Martins Cruz / CRB6-2886
Analista técnico Thales Francisco Mota Carvalho



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

AMANDA LÉLIS DE SOUZA

NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE ISOLADAS A PARTIR DA
CASCA DE FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum* St. Hill)

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos da Universidade Federal dos Vales do
Jequitinhonha e Mucuri, nível de Mestrado, como
requisito parcial para obtenção do título de Mestra em
Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Franciele Maria Pelissari
Molina

Data de aprovação 01/03/2021.

Profa. Dra. Franciele Maria Pelissari Molina - (UFVJM)

Dr. Wellington da Silva Oliveira - (ITAL)

Profa. Dra. Ana Elizabeth Cavalcante Fai - (UERJ)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os obstáculos que coloca em meu caminho. Nos momentos de dificuldade posso não compreender, mas quando chego no topo da montanha, reconheço na paisagem a lição que Ele me deu.

Aos meus pais, Edésio e Sílvia, por serem a base de tudo que sou. A vocês sou grato pelo amor, pelo sacrifício e dedicação; por compreender, respeitar e apoiar meus sonhos.

A minha irmã Isabela, pelo carinho e companheirismo.

A minha orientadora Profa. Dra. Franciele Maria Pelissari, por toda paciência, dedicação e esforço em me orientar. Por todo o tempo dedicado em me incentivar em progredir na pesquisa. Sem dúvidas, toda a sua participação foi determinante para a conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Guilherme Carneiro, pelos conhecimentos compartilhados e pela oportunidade de trabalharmos juntos.

A Dra. Maria Betânia da UFMG pela colaboração nos experimentos de análises térmicas, por ser tão atenciosa e colaborar compartilhando conosco seus conhecimentos.

A UFVJM e aos docentes do PPGCTA, que com empenho se dedicam à arte de ensinar.

Aos técnicos do PPGCTA, que dispuseram de tempo para ajuda em algumas situações das quais eu necessitei.

Ao apoio do LMMA patrocinado pela FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES / MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED 00010-14).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, despeço-me com um agradecimento mais que especial para todas as pessoas que nos últimos anos dedicou arduamente seu tempo e atenção em minha formação.

*“Tu, Senhor, guardarás em perfeita paz
aquele cujo propósito está firme,
porque em ti confia.”*

Isaías 26:3

RESUMO

O consumo de frutas tem aumentado com a crescente conscientização do consumidor por uma dieta nutritiva e equilibrada. A produção e o processamento de frutas aumentaram muito, assim como as perdas na forma de resíduos (subprodutos). Dentre os subprodutos mais comumente encontrados destacam-se as cascas, os bagaços e as sementes, que são descartados na maioria das vezes. A utilização de resíduos proveniente do processamento das frutas representa uma alternativa com alto potencial para o desenvolvimento de novos materiais. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial do amido e de nanopartículas de celulose obtidas a partir da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) na elaboração de filmes biodegradáveis. Dispondo do aproveitamento integral da lobeira serão desenvolvidos os nanocompósitos. A casca da fruta-de-lobo (subproduto do processamento da fruta) foi utilizada para a obtenção de nanofibras de celulose (NCs), empregando ácido sulfúrico (0,1, 1 e 10%) na última etapa do tratamento químico (hidrólise ácida). A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que os tratamentos foram eficazes no isolamento de fibras de casca de fruta-de-lobo em escala nanométrica. Todas as nanofibras obtidas apresentaram características semelhantes quando comparadas ao farelo de fruta-de-lobo, indicando que as identidades químicas e os grupos funcionais das NCs foram mantidos. O estudo do índice de cristalinidade demonstrou que o tratamento químico favoreceu a hidrólise dos componentes amorfos, no entanto a utilização de altas concentrações de ácido sulfúrico ($\geq 1\%$) pode ter acarretado danos aos cristais de celulose. As análises térmicas revelaram que as NCs produzidas exibiram propriedades térmicas mais estáveis. Filmes à base de amido de fruta-de-lobo incorporados de NCs (5% p/p) foram produzidos pelo método de *casting* e os efeitos da adição desses agentes de reforço nas propriedades dos nanocompósitos resultantes foram investigados. As NCs se apresentaram homogeneamente dispersas na matriz de amido. A presença das nanopartículas melhorou a estabilidade térmica dos filmes. Os nanocompósitos produzidos exibiram aumento significativo na tensão na ruptura, módulo de Young e opacidade e redução no teor de umidade com a adição das NCs ($p < 0,5$). Já as propriedades de espessura, densidade e solubilidade em água não apresentaram diferença significativa nos resultados ($p \geq 0,05$). As NCs isoladas com concentração de ácido sulfúrico 0,1% têm potencial para serem utilizadas como agentes de reforço em filmes à base de biopolímero, uma vez que seu nanocompósito (F0.1) obteve maior resistência mecânica (tensão na ruptura = 7,45 MPa e módulo de Young = 471,57 MPa). Essa pesquisa possui um caráter inovador, uma vez que não há relatos na literatura sobre o emprego

de nanofibras de celulose isoladas de cascas de lobeira em matriz polimérica à base de amido da própria fruta. Ademais, a produção de filmes biodegradáveis a partir de resíduos proveniente do processamento da fruta mostra-se uma alternativa interessante para o aproveitamento da casca de fruta-de-lobo, oferecendo benefícios em termos de sustentabilidade.

Palavras-chave: filme biodegradável, hidrólise ácida, lobeira, tratamento químico, resíduo, sustentabilidade.

ABSTRACT

Fruit consumption has increased with increasing consumer awareness of a nutritious and balanced diet. The production and processing of fruits has increased a lot, as well as the losses in the form of residues (by-products). Among the most commonly found by-products are bark, bagasse and seeds, which are mostly discarded. The use of residues from fruit processing represents an alternative with high potential for the development of new materials. In this sense, the present study aimed to investigate the potential of starch and cellulose nanoparticles obtained from the wolf fruit (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) in the production of biodegradable films. With the full use of the wolf fruit, nanocomposites were developed. The wolf fruit peel (by-product of fruit processing) was used cellulose nanofibers (NCs), using sulfuric acid concentration (0.1, 1 and 10%) in the last stage of chemical treatment (acid hydrolysis). The analysis of scanning electron microscopy (SEM) revealed that the treatments were effective in the isolation of fibers from wolf fruit peel in nanometer scale. All nanofibers obtained showed similar characteristics when compared to wolf fruit bran, indicating that the chemical identities and functional groups of the NCs were maintained. The crystallinity index study showed that the chemical treatment favored the hydrolysis of amorphous components, however the use of high concentrations of sulfuric acid ($\geq 1\%$) may have caused damage to the cellulose crystals. Thermal analyzes revealed that the NCs produced exhibited more stable thermal properties. Films based on wolf fruit starch incorporated from NCs (5% w / w) were produced by the casting method and the effects of the addition of these reinforcing agents on the properties of the resulting nanocomposites were investigated. NCs were homogeneously dispersed in the starch matrix. The presence of nanoparticles improved the thermal stability of the films. The nanocomposites produced exhibited a significant increase in tensile strength, Young's modulus and opacity and reduction in moisture content with the addition of NCs ($p < 0.5$). The properties of thickness, density and solubility in water did not show any significant difference in the results ($p \geq 0.05$). The isolated NCs with 0.1% sulfuric acid concentration have the potential to be used as reinforcing agents in biopolymer based films, since their nanocomposite (F0.1) obtained better mechanical resistance (tensile strength = 7.45 MPa and Young's modulus = 471.57 MPa). This research has an innovative character, since there are no reports in the literature about the use of cellulose nanofibers isolated from lobeira fruit peel in a polymeric matrix based on the starch of the fruit itself. In addition, the production of biodegradable films from waste from fruit processing is an interesting alternative for the use of wolf fruit peel, offering benefits in terms of sustainability.

Keywords: biodegradable film, acid hydrolysis, lobeira, chemical treatment, waste, sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 – Fruta-de-lobo (<i>Solanum lycocarpum</i> A. St.-Hill) em estágio imaturo: (a) parte externa da fruta e (b) parte interna da fruta.	24
Figura 2 – Estrutura química do amido: amilose e amilopectina.	25
Figura 3 – Estrutura de um material lignocelulósico e seus componentes.	31
Figura 4 – Tipos de estruturas de celulose.	33

CAPÍTULO 2 – ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill)

Figura 1 – Método de obtenção do farelo da casca de fruta-de-lobo.	56
Figura 2 – Procedimento usado para isolar as nanofibras de celulose da casca de fruta-de-lobo.	57
Figura 3 – Etapas envolvidas no tratamento químico para o isolamento de nanofibras de celulose de cascas de fruta-de-lobo.	62
Figura 4 – Microestruturas do (a) farelo da casca de fruta-de-lobo e das etapas envolvidas no tratamento químico para o isolamento das nanofibras de celulose: (b) tratamento alcalino, (c) primeiro branqueamento, (d) segundo branqueamento, (e) hidrólise ácida com 0,1% de H ₂ SO ₄ , (f) hidrólise ácida com 1% de H ₂ SO ₄ e (g) hidrólise ácida com 10% de H ₂ SO ₄ (2000x, escala = 20µm).	63
Figura 5 – Padrão de difração de raio X do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.	68
Figura 6 – Espectros de FTIR do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.	70
Figura 7 – Curvas DSC do farelo da casca de fruta-de-lobo e das nanofibras de celulose.	72
Figura 8 – Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do farelo da casca de fruta-de-lobo e das nanofibras de celulose.	74

CAPÍTULO 3 – NANOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE FRUTA-DE-LOBO REFORÇADO COM NANOFIBRAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO

Figura 1 – Procedimento usado para obtenção do amido de fruta-de-lobo.	85
Figura 2 – Procedimento usado para produzir filmes de nanocompósitos.	87

Figura 3 – Microestrutura de superfície e seção transversal do filme de amido de fruta-de-lobo (FC) e dos nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida 0,1, 1 e 10% de H ₂ SO ₄ (F0.1, F1 e F10), respectivamente (1200x, escala = 50µm).....	93
Figura 4 – Curva típica do teste de tração para o filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidos por diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ na etapa de hidrólise ácida (F0.1, F1 e F10).....	96
Figura 5 – Aparência do filme de controle (FC), nanocompósito reforçado com nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H ₂ SO ₄ (F0.1), nanocompósito reforçado com nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H ₂ SO ₄ (F1) e nanocompósito reforçado com nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H ₂ SO ₄ (F10)..	98
Figura 6 – Padrão de difração de raio X do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidos por diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ na etapa de hidrólise ácida (F0.1, F1 e F10).....	99
Figura 7 – Espectros de FTIR do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidos por diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ na etapa de hidrólise ácida (F0.1, F1 e F10).....	101
Figura 8 – Termogramas DSC do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidos por diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ na etapa de hidrólise ácida (F0.1, F1 e F10).....	103
Figura 9 – Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidos por diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ na etapa de hidrólise ácida (F0.1, F1 e F10).....	104

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Teor de amilose de diferentes fontes de amido.....	26
Tabela 2 – Propriedades de filmes biodegradáveis de diferentes fontes de amido.	28
Tabela 3 – Dimensões de nanocelulose.	33
Tabela 4 – Nanocompósitos a base de amido de diferentes fontes.....	37

CAPÍTULO 2 – ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill)

Tabela 1 – Tamanho, índice de polidispersão e potencial zeta de nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas.....	65
Tabela 2 – Índice de cristalinidade do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.	69

CAPÍTULO 3 – NANOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE FRUTA-DE-LOBO REFORÇADO COM NANOFIBRAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO

Tabela 1 – Espessura, densidade e teor de umidade do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtida por diferentes hidrólises ácidas (F0.1) 0,1%, (F1) 1% e (F10) 10% de H ₂ SO ₄	94
Tabela 2 – Propriedades mecânicas do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtida por diferentes hidrólises ácidas (F0.1) 0,1%, (F1) 1% e (F10) 10% de H ₂ SO ₄	95
Tabela 3 – Propriedades ópticas do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtida por diferentes hidrólises ácidas (F0.1) 0,1%, (F1) 1% e (F10) 10% de H ₂ SO ₄	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NC – Nanofibra de celulose

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PCL – Poli(ϵ -caprolactona)

PGA – Poli(ácido glicólico)

PHB – Poli(hidroxibutirato)

PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

PHO – Poli(hidroxi octanoato)

PIB – Produto interno bruto

PLA – Polilactídeos

PVA – Permeabilidade ao vapor de água

TG – Termogravimetria

UV – Radiação ultravioleta

UVB – Radiação ultravioleta B

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	16
OBJETIVOS.....	19
Objetivo Geral.....	19
Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1. A importância das embalagens biodegradáveis.....	21
2. Fruta-de-lobo do Cerrado brasileiro	22
3. Amido: estrutura e funções.....	24
3.1. <i>Amido de fruta-de-lobo</i>	26
3.2. <i>Filmes biodegradáveis a base de amido</i>	27
4. Materiais de reforço para filmes	30
4.1. <i>Fibras vegetais</i>	30
4.2. <i>Nanofibras de celulose</i>	32
4.3. <i>Métodos de obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras vegetais</i>	34
5. Filmes reforçados com nanofibras de celulose.....	36
6. Conclusões.....	39
7. Referências	39
CAPÍTULO 2 – ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO (<i>Solanum lycocarpum</i> A. St.-Hill)	54
Resumo	54
1. Introdução.....	55
2. Material e métodos	56
2.1 Material.....	56
2.2 Preparação do farelo	56
2.3 Isolamento das nanofibras de celulose.....	57
2.4 Caracterização das nanofibras de celulose.....	59
2.4.1 <i>Concentração das suspensões de nanofibras</i>	59
2.4.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	59

2.4.3 Determinação do diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão	59
2.4.4 Determinação do potencial zeta	60
2.4.5 Difração de raios X (DRX)	60
2.4.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	60
2.4.7 Análises térmicas	61
2.5 Análise estatística	61
3. Resultados e discussão	61
3.1 Aparência e concentração das suspensões de nanofibras	61
3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
3.3 Determinação do diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão	66
3.4 Potencial zeta	67
3.5 Difração de raios-X (DRX)	68
3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
4. Conclusão	76
5. Referências	76

CAPÍTULO 3 – NANOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE FRUTA-DE-LOBO REFORÇADO COM NANOFIBRAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO	83
Resumo	83
1. Introdução	84
2. Material e métodos	85
2.1 Material	85
2.2 Preparação do amido	86
2.3 Composição centesimal do amido de fruta-de-lobo	87
2.4 Isolamento das nanofibras de celulose	87
2.5 Produção dos nanocompósitos	87
2.6 Caracterização dos nanocompósitos	89
2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
2.6.2 Espessura, densidade e umidade	89
2.6.3 Solubilidade em água	89
2.6.4 Propriedades mecânicas	90
2.6.5 Propriedades ópticas	90
2.6.6 Difração de raios-X (DRX)	91

2.6.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	91
2.6.8 Análises térmicas.....	91
2.7 Análise estatística	92
3. Resultados e discussão	92
3.1 Composição centesimal do amido de fruta-de-lobo	92
3.2 Caracterização dos nanocompósitos	93
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	93
3.2.2 Espessura, densidade e umidade	95
3.2.3 Solubilidade em água.....	96
3.2.4 Propriedades mecânicas	96
3.2.5 Propriedades ópticas	98
3.2.6 Difração de raios-X (DRX).....	100
3.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	102
3.2.8 Análises térmicas	103
4. Conclusão	105
5. Referências	106
CONCLUSÕES GERAIS	111
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113

INTRODUÇÃO

Com a crescente conscientização das questões ambientais e o esgotamento dos recursos não renováveis, é urgente o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis com bom desempenho mecânico e de barreira. Desta maneira, há um interesse eminente da indústria em pesquisas para o desenvolvimento de embalagens ecologicamente corretas com propriedades eficazes.

O Brasil é detentor de uma grande extensão territorial cultivável e abriga uma ampla biodiversidade (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020). Desta forma, devem-se intensificar os estudos para a utilização dos recursos existentes e a identificação de espécies vegetais com propriedades promissoras para novos fins tecnológicos.

Considerado como o segundo maior bioma da América do Sul, o Cerrado brasileiro abrange uma área contínua que incide sobre os estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Minas Gerais, Bahia, Paraná, Piauí, Maranhão, Rondônia, Distrito Federal, e São Paulo além de uma parte nos estados do Amapá, Amazonas e Roraima (BRASIL, 2017). Este bioma cobre mais de 200 milhões de hectares o que equivale a 22% do território do país (BATLE-BAYER et al., 2010; DIAS et al., 2019; KLINK; MACHADO, 2005). A ascendência agrícola do Brasil no mercado global é frequentemente creditada à expansão da produção no Cerrado brasileiro (THE ECONOMIST, 2010; THE NEW YORK TIMES, 2007).

Solanum lycocarpum A. St.-Hill (Solanaceae), comumente chamado de fruta-de-lobo, é uma planta abundante e comum no Cerrado brasileiro. Apresenta características como alta resistência ao estresse hídrico e climático, e são capazes de sobreviverem e frutificarem no decorrer do ano. Os pesos dos frutos variam cerca de 400 a 900 g e podem ser consumidos tanto frescos como cozidos em algumas regiões do país (TORRALBO et al., 2012).

A alta produção e abundância de frutos *S. lycocarpum* no Cerrado brasileiro, faz com que esta planta seja atrativa em estudos e pesquisas no ramo tecnológico (SILVA-FILHO et al., 2012). Ademais, o alto teor de amido presente na polpa da fruta a torna potencialmente interessante para produção de filmes biodegradáveis.

Considerado como um dos biopolímeros mais abundantes do planeta, o amido é amplamente estudado pela comunidade científica com o objetivo de fornecer alternativas aos plásticos derivados de petróleo que apresentam riscos ambientais. Os materiais à base de amido fornecem boas alternativas aos polímeros convencionais, devido à sua biodegradabilidade intrínseca e biocompatibilidade, sendo até mesmo usados como polímeros comestíveis na indústria de embalagens de alimentos (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

No entanto, as embalagens à base de amidos apresentam restrições, resultando em algumas desvantagens, como sensibilidade à água, propriedades mecânicas insatisfatórias, e baixa temperatura de distorção térmica (CURVELO et al., 2001; LI et al., 2012).

Desta forma, vários métodos de modificações químicas e físicas têm sido investigados com o intuito de melhorar as propriedades dos filmes de amido. Uma alternativa interessante é a adição de materiais de reforço de escala nanométrica na composição das embalagens.

Os compósitos são misturas preparadas na tentativa de conciliar as distintas propriedades dos componentes puros, procurando interações favoráveis entre estes, que levem a melhores características e desempenho dos materiais resultantes (AZEREDO et al., 2009; CURVELO et al., 2001; LU et al., 2005). Na preparação de nanocompósitos, as fibras vegetais de tamanho nanométrico vêm sendo exploradas como materiais de reforço, tendo em vista que sua elevada área superficial específica por massa de material ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) lhes permitem interagir de forma mais efetiva com a fase contínua dos compósitos, quando comparadas com aquelas que possuem dimensões micrométricas (FAVIER et al., 1995). Em concordância com tal abordagem, os participantes do Workshop realizado em 2005 pela *American Forest and Paper Association* recomendaram, dentro dos trabalhos de pesquisa, o estudo de compósitos poliméricos reforçados com nanomateriais, apontando o potencial tecnológico do emprego de fibras celulósicas de dimensão nanométrica (HUBBE et al., 2008).

A nanofibra de celulose (NC) é um material que tem despertado muito interesse ao longo da última década devido às suas propriedades únicas, associadas à dimensão nanométrica. Tais propriedades, como elevada cristalinidade, rigidez (módulo de Young), resistência à tração, superfície específica e transparência, bem como a sua abundância e o fato de ser um material biodegradável e renovável têm conduzido a inúmeros estudos de aplicação como material de reforço nas mais diversas áreas, como por exemplo eletrônica, alimentar, têxtil, medicina e espacial (FARUK et. al., 2012; PELISSARI et al., 2017).

Sendo assim, o presente projeto de mestrado visa explorar de maneira sustentável o uso da biodiversidade da região do Cerrado brasileiro, uma vez que dispõe de matérias-primas para a produção dos filmes biodegradáveis. Para isto, a fruta-de-lobo foi aproveitada de forma integral, sendo avaliado o potencial do amido (extraído da polpa) e das nanofibras de celulose (extraídas da casca) na elaboração de filmes biodegradáveis. Portanto, o estudo visa o aproveitamento da casca da fruta-de-lobo, resíduo proveniente do processamento da fruta, como fonte de fibras naturais na escala nanométrica que, depois de isoladas e caracterizadas, serão empregadas na elaboração de filmes reforçados.

Apesar do grande desafio científico e industrial nesta área, esta pesquisa contribui para a elucidação do potencial dos nanomateriais, como sinônimo de avanço na área de embalagens biodegradáveis.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver novos nanocompósitos à base de amido de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) reforçados com nanofibras de celulose obtidas a partir da casca da fruta-de-lobo.

Objetivos Específicos

Parte 1: Revisão bibliográfica

- Realizar um levantamento bibliográfico sobre as características da fruta-de-lobo, o uso do amido e do farelo da casca de fruta-de-lobo para a elaboração de filmes biodegradáveis, bem como os resultados obtidos em estudos que utilizaram outras fontes de amido e nanofibras de celulose para obtenção de biomateriais.

Parte 2: Obtenção das matérias-primas

- Produzir o amido e o farelo da fruta-de-lobo;
- Caracterizar o amido e o farelo de fruta-de-lobo quanto a sua composição química, microestrutura, cor, cristalinidade e grupos funcionais.

Parte 3: Isolamento das nanofibras de celulose

- Isolar as nanofibras de celulose a partir de cascas de fruta-de-lobo verdes através de tratamento químico;
- Caracterizar as nanofibras de celulose quanto a sua composição química, microestrutura, potencial zeta, cristalinidade, grupos funcionais e estabilidade térmica;
- Comparar a influência das concentrações de ácido no tratamento químico, dentro da metodologia desenvolvida, sobre as propriedades das nanofibras de celulose isoladas.

Parte 4: Produção de nanocompósitos

- Produzir nanocompósitos de amido de fruta-de-lobo reforçados com nanofibras de celulose isoladas da casca da fruta-de-lobo;
- Caracterizar os nanocompósitos em relação à microestrutura, propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, solubilidade em água, cristalinidade e grupos funcionais;

- Avaliar o efeito da adição das nanofibras de celulose sobre as propriedades dos nanocompósitos;
- Comparar as nanofibras de celulose isoladas por tratamento químico utilizando diferentes concentrações de ácido, frente às propriedades dos nanocompósitos.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De modo a não prejudicar o meio ambiente, se faz necessária a utilização de materiais que podem sofrer rápida degradação e consequentemente substituir os plásticos convencionais. Os resíduos provenientes do processamento das frutas podem ser utilizados como uma alternativa para a produção de embalagens biodegradáveis. Portanto, identificar as matérias-primas que apresentam potencial para serem aplicadas na elaboração de filmes constitui uma importante etapa a ser abordada no desenvolvimento de novos materiais.

1. A importância das embalagens biodegradáveis

A embalagem é um elemento-chave para o sucesso dos alimentos no mercado, no que tange às suas vendas, e é uma das responsáveis pela comunicação entre a marca e o consumidor final. Mais do que um mero invólucro para os produtos alimentícios, a embalagem também desempenha um papel importante na proteção e na melhor conservação dos alimentos e seus nutrientes, protegendo-os contra adversidades e fenômenos climáticos que reduzem a vida útil dos mesmos (KARASKI et al., 2016).

As embalagens são utilizadas por uma ampla variedade de setores industriais e mundialmente a indústria de embalagem movimenta mais de US\$ 500 bilhões, representando cerca de 1% a 2,5% do Produto Interno Bruto (PIB) de cada país (GORDULHO; VERDE, 2018). Segundo dados do IBGE (2020), o mercado econômico da indústria brasileira de embalagem movimenta atualmente mais de R\$ 70 bilhões. Sua produção física obteve um valor bruto de R\$ 75,3 bilhões no ano de 2018 e no ano de 2019 atingiu um montante de R\$ 80,2 bilhões, ocasionando um aumento aproximado de 6,5% em relação ao ano de 2018 (ABRE, 2021).

A maior participação no valor da produção está representada pelos materiais plásticos atingindo um valor de 41% do total, que corresponde a aproximadamente 32,7 bilhões de reais. Em seguida está o setor de embalagens celulósicas, que corresponde a 30%, aproximadamente 24,6 bilhões de reais. Os demais segmentos, como os materiais metálicos corresponde a 19%, aproximadamente 15,2 bilhões de reais, o vidro com 6% por volta de 4,5 bilhões de reais, o segmento de têxteis para embalagens com 3% correspondendo 2,3 bilhões de reais e a madeira com 1% cerca de 0,9 bilhões de reais (ABRE, 2021).

O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo uma grande quantidade de resíduos que se acumulam pelos aterros sanitários gerando problemas ambientais

consideráveis (KUMAR et al., 2010). Os plásticos convencionais ou polímeros não biodegradáveis contribuem para geração desses problemas, uma vez que levam de 100 a 500 anos para se decompor na natureza (SILVA; RABELO, 2017).

Inúmeras alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados a partir de plásticos vêm sendo realizadas, tais como o reaproveitamento e a reciclagem de embalagens, e a produção e utilização de polímeros biodegradáveis. Uma vantagem em relação ao uso de biopolímeros sob os polímeros convencionais é o tempo de degradação, visto que podem ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY et al., 2005), preservando o meio ambiente.

Os polímeros biodegradáveis são materiais degradáveis, cuja decomposição resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO_2 , CH_4 , componentes celulares e outros produtos (LAYCOCK et al., 2017). Ou seja, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas. O princípio de biodegradabilidade está ainda, relacionado ao peso molecular e à estrutura química das moléculas (PELISSARI et al., 2019; TOKIWA et al., 2009).

Os biopolímeros podem ser subdivididos em quatro grupos: os polímeros obtidos de biomassa, polímeros resultantes do metabolismo de microrganismos, polímeros advindos de processos biotecnológicos e polímeros derivados de produtos petroquímicos. O desenvolvimento de produtos poliméricos derivados de biomassa constitui-se um dos mais importantes, devido ao seu custo acessível, abundância e por advirem de fontes renováveis. Dentre eles, destacam-se as proteínas e os polissacarídeos (DUFRESNE; CASTAÑO, 2016).

Dentre os polissacarídeos, o amido é um dos mais promissores materiais utilizados devido a facilidade de processamento (IAMAREERAT et al., 2018; NAGY et al., 2017; SOUZA, 2011). Considerado um recurso renovável de baixo custo e ampla disponibilidade, pode ser obtido de diferentes subprodutos de colheita e industrialização de matérias-primas vegetais (BOF et al., 2015; MARVIZADEH et al., 2017).

2. Fruta-de-lobo do Cerrado brasileiro

Considerado como o segundo maior bioma da América do Sul, o Cerrado brasileiro abrange uma área contínua que incide sobre os estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Minas Gerais, Bahia, Paraná, Piauí, Maranhão, Rondônia, Distrito Federal,

e São Paulo além de uma parte nos estados do Amapá, Amazonas e Roraima (BRASIL, 2009). Este bioma cobre cerca de um quarto do Brasil, ou aproximadamente 200 milhões de hectares, o que equivale a 22% do território do país (BATLE-BAYER et al., 2010; DIAS et al., 2019; KLINK et al., 2005).

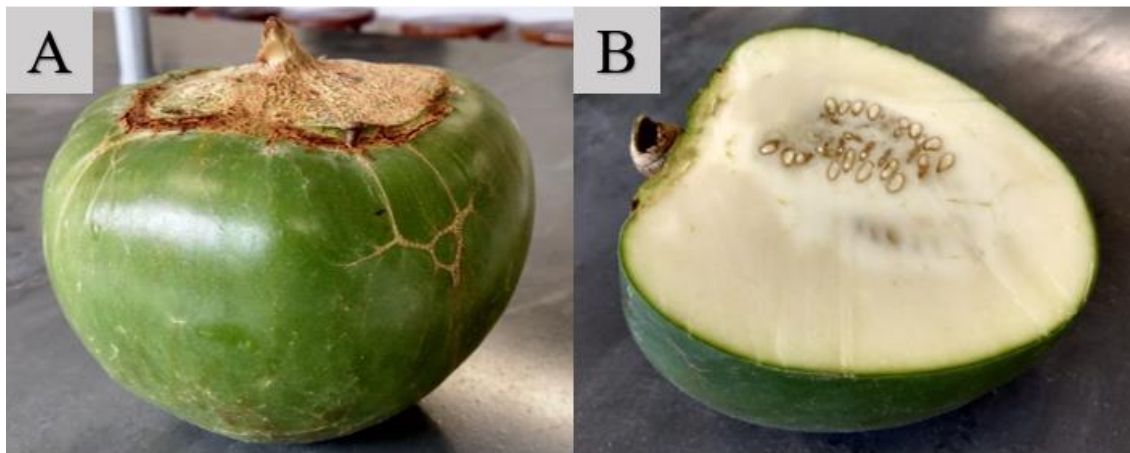
Esse bioma possui uma ampla variedade de frutas com características sensoriais peculiares e alta capacidade nutricional e econômica, as quais têm sido pesquisadas como possíveis fontes bioativas (CÂNDIDO; SILVA; AGOSTINI-COSTA, 2015) e com potencial aplicação em embalagens biodegradáveis.

A família Solanacea compreende mais de 3000 espécies distribuídas em cerca de 98 gêneros. O gênero *Solanum* é o mais representativo com quase metade dessas espécies (LIMA; SANTOS; SMOZINSKI, 2014; PEREIRA et al., 2018). No Brasil, a família Solanacea possui 31 gêneros e cerca de 500 espécies nativas (PEREIRA; RODRIGUES; VEGAS, 2016). De acordo com Matias et al. (2016), algumas das espécies que ocorrem no bioma Cerrado são tradicionalmente utilizadas para o controle do diabetes e têm sido reconhecidas por suas propriedades medicinais, como por exemplo, o *S. agrarium* Sendtn. possui efeito anti-inflamatório (AGRA et al., 2007; CASTRO et al., 2011), o *S. palinacanthum* Dunalis é usado como antimicrobiano e hipoglicêmico (PEREIRA et al., 2008), o *S. paniculatum* L. tem ação antioxidante e anticarcinogênica (RIBEIRO et al., 2007; ENDRINGER et al., 2010), o *S. stipulaceum* Roem. e Schult. é usado como regulador da pressão arterial (RIBEIRO et al., 2002) e a espécie *S. lycocarpum* A. St.-Hill tem ação antidiabética por apresentar efeito hipoglicêmico (FARINA et al., 2010).

Solanum lycocarpum A. St.-Hill, popularmente conhecido como fruta-de-lobo ou lobeira, é um pequeno arbusto abundante e comum no Cerrado brasileiro. Quando amadurece, a polpa tem coloração amarelada, sendo macia, adocicada e extremamente aromática (Figura 1). Os frutos são lisos, verdes e globulares, com 8–13 cm de diâmetro, contendo polpa carnosa com várias sementes (CLERICI et al., 2011). Os pesos dos frutos variam cerca de 400 a 900 g e podem ser consumidos tanto frescos como cozidos em algumas regiões do país (TORRALBO et al., 2012).

O fruto dessa espécie perene pode ser encontrado o ano inteiro e a planta cresce e desenvolve até em condições ambientais desfavoráveis. O período da flor compreende o ano inteiro, porém com maior intensidade durante a estação chuvosa e colheita de julho a janeiro (SANTOS, 2009).

Figura 1 – Fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) em estágio imaturo: (a) parte externa da fruta e (b) parte interna da fruta.



Fonte: Própria (2020).

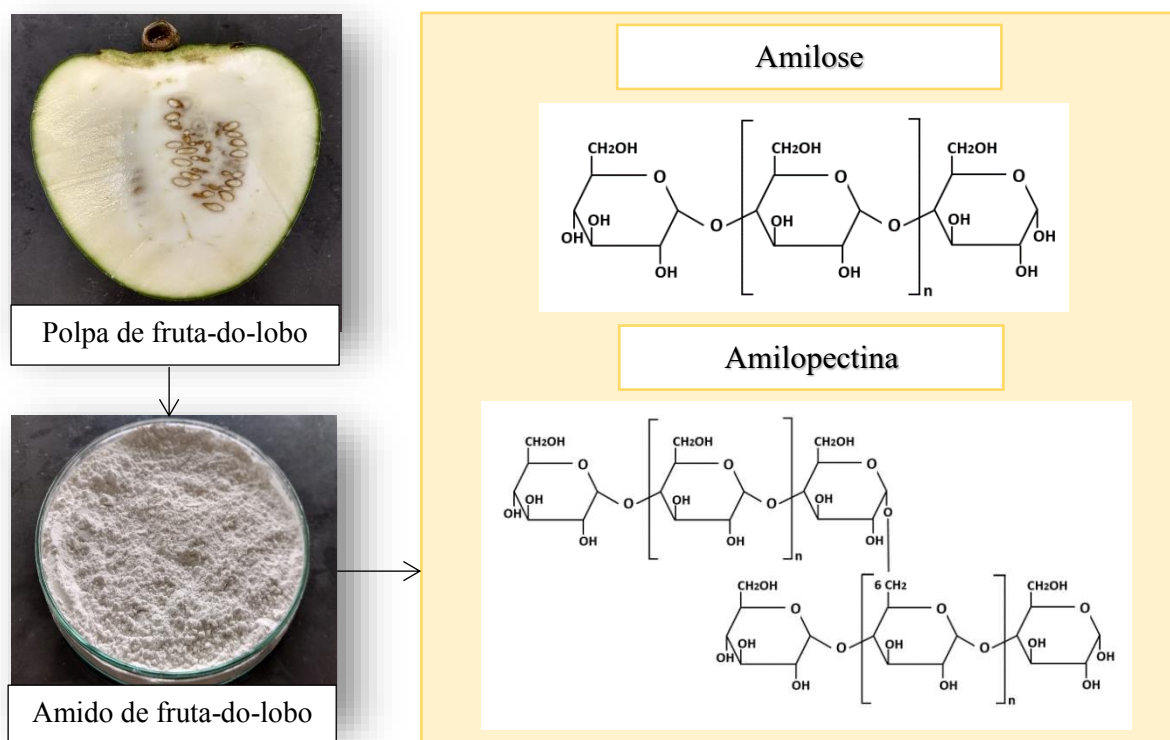
A lobeira tem atraído diversos estudos no âmbito tecnológico, devido à alta produção e abundância de seus frutos no Cerrado brasileiro (SILVA-FILHO et al., 2012). Ademais, esta fruta possui grande potencial para produção de filmes biodegradáveis uma vez que apresenta alto teor de amido em sua polpa (LOUZADA, 2019).

3. Amido: estrutura e funções

O amido é considerado como um dos biopolímeros mais abundantes do planeta e é amplamente estudado pela comunidade científica. Como boas alternativas aos polímeros convencionais, os materiais à base de amido fornecem propriedades de biodegradabilidade intrínseca e biocompatibilidade, sendo até mesmo usados como polímeros comestíveis na indústria de embalagens de alimentos (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Produzido pela maioria das plantas verdes com o intuito de armazenar energia, o amido é constituído por unidades de glicose ligadas entre si na forma de duas macromoléculas: amilose que é representada por uma unidade de D-glicose helicoidal ligada a α -(1→4), e a amilopectina que é uma macromolécula altamente ramificada de α -(1→4) unidades de D-glicose interligadas unidas por diversos pontos de ramificação α -(1→6) (CHIN et. al., 2011; JANE, 2009; LAMANNA et. al., 2013; YE et al., 2019). Juntas compreendem 98-99% de massa seca de amido e são empacotadas nos anéis concêntricos formando camadas semicristalinas e amorfas (COPELAND et al., 2009; WANI et al., 2012). A Figura 2 representa quimicamente as estruturas da amilose a amilopectina.

Figura 2 – Estrutura química do amido: amilose e amilopectina.



Fonte: Própria (2020).

A amilopectina (estrutura altamente ramificada) contribui predominantemente para a organização cristalina dos grânulos de amido e a amilose, embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (THAKUR et al., 2019).

O amido pode ser isolado a partir de inúmeras fontes botânicas com diferentes proporções e pesos moleculares de amilose e amilopectina, o que faz com que as suas propriedades físicas e químicas sejam diferentes e, portanto, diferem também no processamento e nas possíveis aplicações (CASTAÑO et al., 2017; KIM et al., 2015; SRICHUWONG et al., 2005; YOUNG, 1984).

As estruturas semicristalinas dos grânulos de amido nativos permitem que, quando aquecidos na presença de água, estes grânulos podem sofrer um processo chamado gelatinização, em que a água entra no grânulo de amido, então os grânulos de amido incham, a amilopectina cristalina se funde e a ordem arquitetônica molecular nativa é perdida. A temperatura na qual esse processo ocorre é chamada de temperatura de gelatinização, que é frequentemente determinada usando calorimetria diferencial de varredura, técnicas de *Rapid Visco Analyzer* ou microscopia de luz polarizada com estágio aquecido (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Uma vez que a suspensão de amido é aquecida e atingida até sua temperatura de gelatinização, como as cadeias das moléculas se estendem e se separam, a viscosidade aumenta e consequentemente resulta em uma estrutura de gel tridimensional (DAI et al., 2019) que é importante para qualidade do produto e otimização do processo.

3.1. Amido de fruta-de-lobo

O teor de amilose difere de acordo com a fonte, mas geralmente varia de 20 a 30% em cereais e de 15 a 25% em tubérculos. O teor de amilose tem um efeito importante nas propriedades químicas do amido e, portanto, determinará suas aplicações (PASCOAL et al., 2013). A Tabela 1 representa o teor de amilose de amidos de diferentes fontes.

Tabela 1 – Teor de amilose de diferentes fontes de amido.

Fonte	Nome científico	Teor de amilose (%)	Referência
Fruta-de-lobo	<i>Solanum lylocarpum</i>	34,7	Pascoal et al. (2013)
Mandioca	<i>Manihot esculenta</i>	16,4 – 22,1	Atwijukire et al. (2019)
Milho	<i>Zea mays</i>	15,3 – 26,0	Sandhu, Singh e Kaur (2004)
Batata	<i>Solanum tuberosum</i>	19,1 – 25,9	Fernandes et al. (2019)
Arroz	<i>Oryza sativa</i>	2,0 – 31,4	Tao et al. (2019)
Inhame	<i>Colocasia esculenta</i>	11,6 – 33,8	Falade e Okafor (2013)

Em comparação com as demais fontes amiláceas, os grânulos de amido da lobeira possuem o maior teor de amilose em sua composição. Este elevado teor de amilose pode permitir aplicação em diversos campos industriais, como na produção de filmes com matriz mais coesa, boas propriedades de barreira ao oxigênio, biomembranas de baixa permeabilidade à água, aditivos alimentares ou revestimento para produtos farmacêuticos (JOSHI et al., 2013; LIU et al., 2006; MARK et al., 1966; SILVA et al., 2011; WEBER et al., 2009). Altos níveis de amilose correlacionam-se positivamente ao alto conteúdo de amido resistente, que tem sido relacionado à redução das respostas glicêmicas e insulínicas, além de reduzir o risco de desenvolver diabetes tipo II, obesidade e doenças cardiovasculares (FALADE; OKAFOR, 2013; MAN et al., 2013).

3.2. Filmes biodegradáveis a base de amido

Os filmes biodegradáveis constituem materiais finos e flexíveis produzidos a partir de biopolímeros, que podem atuar como coberturas, quando aplicadas diretamente sobre a superfície dos alimentos, e como filmes, quando possuem a capacidade de formar estruturas próprias independentes do produto embalado (KROCHTA; DE MULDER-JOHNSTON, 1997).

O padrão de distribuição de comprimento de cadeia unitária na estrutura interna de amilose e amilopectina afeta as propriedades térmicas e o perfil de retrogradação dos amidos (THAKUR et al., 2019). A este respeito, a composição destes componentes pode influenciar as propriedades do filme à base de amido. Filmes com maiores quantidades de amilose tipicamente possuem melhores características de formação de filme, incluindo alongamento e propriedades de barreira a gases (LIU, 2005).

No entanto, as embalagens à base de amidos apresentam restrições, devido à natureza dos filmes para aplicação em embalagens de alimentos, como baixa barreira à resistência à água e baixa resistência mecânica, são estruturas delicadas e fáceis de dissolver (ALI et al., 2019; CURVELO et al., 2001; LI et al., 2012). Essas deficiências limitam suas aplicações, principalmente para fins de embalagem de alimentos (ILYAS et al., 2019). Portanto, o aprimoramento das propriedades mecânicas e de barreira à água utilizando a nanotecnologia pode ser uma boa alternativa no desenvolvimento de filmes. A Tabela 2 apresenta exemplos de filmes elaborados a partir de diferentes tipos de amido.

Tabela 2 – Propriedades de filmes biodegradáveis de diferentes fontes de amido.

Fonte	Plastificante	Resultados	Referência
Amido de casca de jabuticaba	Glicerol	Foi avaliado a influência da concentração da farinha da casca de jabuticaba (FJP) e da concentração de glicerol (CG) nos filmes de amido. O aumento nas concentrações de FJP e CG aumentou a espessura e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e reduziu a resistência à tração dos filmes. O filme contendo 15,80% de FJP e 15,80% de CG obteve as melhores propriedades mecânicas e de barreira a água.	Sanches et al. (2021)
Amido de batata	Glicerol	Filmes de amido de batata contendo 20%, 40%, 60% e 80% de glicerol foram produzidos. Os valores do ângulo de contato com a água diminuíram e a densidade óptica aumentou conforme o aumento do teor de glicerol. O desempenho de impressão do filme de amido obteve qualidade inferior comparado ao filme de polilactídeos (PLA) e ao papel biodegradável. Apesar disso, os resultados deste estudo mostram forte potencial do uso de amido como matéria-prima para a produção de embalagem biodegradáveis e ecologicamente corretas.	Zołek-Tryznowska e Holica (2020)
Amido de babaçu	Glicerol, sorbitol, ureia, glicose	A presença dos plastificantes glicerol e ureia produziu filmes mais solúveis, permeáveis ao vapor de água e amorfos. Os filmes plastificados com sorbitol e glicerol foram mais resistentes mecanicamente. Todos os filmes de amido de babaçu apresentam boa atividade antioxidante devido à presença de compostos fenólicos.	Maniglia et al. (2019)
Amido de caroço de manga	Glicerol, sorbitol	O revestimento foi promissor retardando o processo de amadurecimento de tomates em até 20 dias a 20°C. As formulações contendo sorbitol obtiveram os melhores resultados, seguidas pelos plastificantes combinados (glicerol:sorbitol) e glicerol.	Nawab, Alam e Hasnain (2017)
Amido de amaranto	Glicerol	Filmes transparentes, com espessura mínima, baixa PVA e moderada resistência mecânica.	Chandla, Saxena e Singh (2017)

(continuação)

Fonte	Plastificante	Resultados	Referência
Amido de milho	Glicerol, sorbitol	Filme plastificado com sorbitol apresentou maior deformação, enquanto que o aumento ligeiro do teor de sorbitol na mistura de plastificantes produziu filmes mais rígidos. Por outro lado, o glicerol desempenhou melhoria na flexibilidade. Os filmes plastificados com glicerol e sorbitol apresentaram baixa PVA.	Fitch-Vargas et al. (2016)
Amido de mandioca	Glicerol, extrato de erva-mate	O extrato de erva-mate atuou como plastificante quando foi incorporado como antioxidante em filmes à base de amido-glicerol. A temperatura de fusão, entalpia de cristalização e a razão amorfa/cristalina diminuíram com o aumento do teor de extrato de erva-mate. O extrato levou a uma degradação mais rápida dos filmes em composto vegetal, antes de duas semanas, preservando a estabilidade dos filmes em meios ácidos e neutros, e maior estabilidade em meio alcalino.	Jaramillo et al. (2016)
Amido de trigo	Glicerol	O aumento da concentração de glicerol promoveu a formação de filmes mais solúveis, transparentes, úmidos e cristalinos. As propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão na ruptura) aumentaram com o aumento da concentração de plastificante.	Farahnaky et al. (2013)
Amido de banana	Glicerol	O filme de amido de banana apresentou baixa solubilidade do vapor de água. O padrão de raios-X mostrou que o filme de amido de banana é do tipo C e a temperatura de transição vítrea corresponde a 46,4 ° C.	Pelissari et al. (2013)
Amido de quinoa	Glicerol	Foi avaliada a influência do glicerol, pH e temperatura e tempo de secagem sobre as propriedades de filmes de amido de quinoa empregando-se a metodologia da superfície de resposta. Os filmes produzidos nas condições ótimas de processo exibiram altas propriedades mecânicas, baixa solubilidade (15,9%), baixa permeabilidade de vapor de água ($0,204 \pm 0,012 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$) e alta permeabilidade ao oxigênio ($4,34 \pm 1,03 \text{ cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kPa}$).	Araujo-Farro et al. (2010)

4. Materiais de reforço para filmes

Os compósitos são misturas preparadas na tentativa de conciliar as distintas propriedades dos componentes puros, procurando interações favoráveis entre estes, que levem a melhores características e desempenho dos materiais resultantes (AZEREDO et al., 2009; CURVELO et al., 2001; LU et al., 2005).

Para melhorar as propriedades dos filmes de amido, vários agentes de reforços em escala nanométrica têm sido encontrados na literatura, tais como nanopartículas de sílica (ZHANG et al., 2019), nanofibras de celulose (SHEIKHI; VAN DE VAN, 2018; IBRAHIM et al., 2018), nanoargilas (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2018), nanopartículas de TiO_2 (CHEN et al., 2018), nanopartículas de ZnO (MA et al. 2016; NADANATHANGAM et al. 2006; YU et al., 2009), entre outros.

O emprego de fibras como material de reforço pode oferecer vantagens tais como, baixo custo, boa resistência mecânica e biodegradabilidade, além de ser proveniente de fontes renováveis (OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021). A geração de resíduos lignocelulósicos como parte dos resíduos urbanos ou como subprodutos da agroindústria constitui um sério desafio do ponto de vista ambiental. Estima-se que a produção mundial de biomassa lignocelulósica seja cerca de $1,3 \times 10^{10}$ toneladas por ano (LIU et al., 2019). Em 2016, o Brasil produziu mais de 409 milhões de toneladas de resíduos lignocelulósicos (IBGE, 2020). Resíduos que por vezes não são totalmente utilizados ou pouco reutilizados, sendo potencialmente interessante para estudos de pesquisa (SIQUEIRA et al., 2017). Esses números ilustram a capacidade do país para a produção de materiais à base de biomassa de maneira sustentável. Nesse contexto, o fracionamento de um material lignocelulósico em seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) é de grande importância para o desenvolvimento de uma economia sustentável (ISIKGOR; BECER, 2015). O Brasil ocupa a segunda posição no ranking dos países produtores de celulose (IBA, 2021).

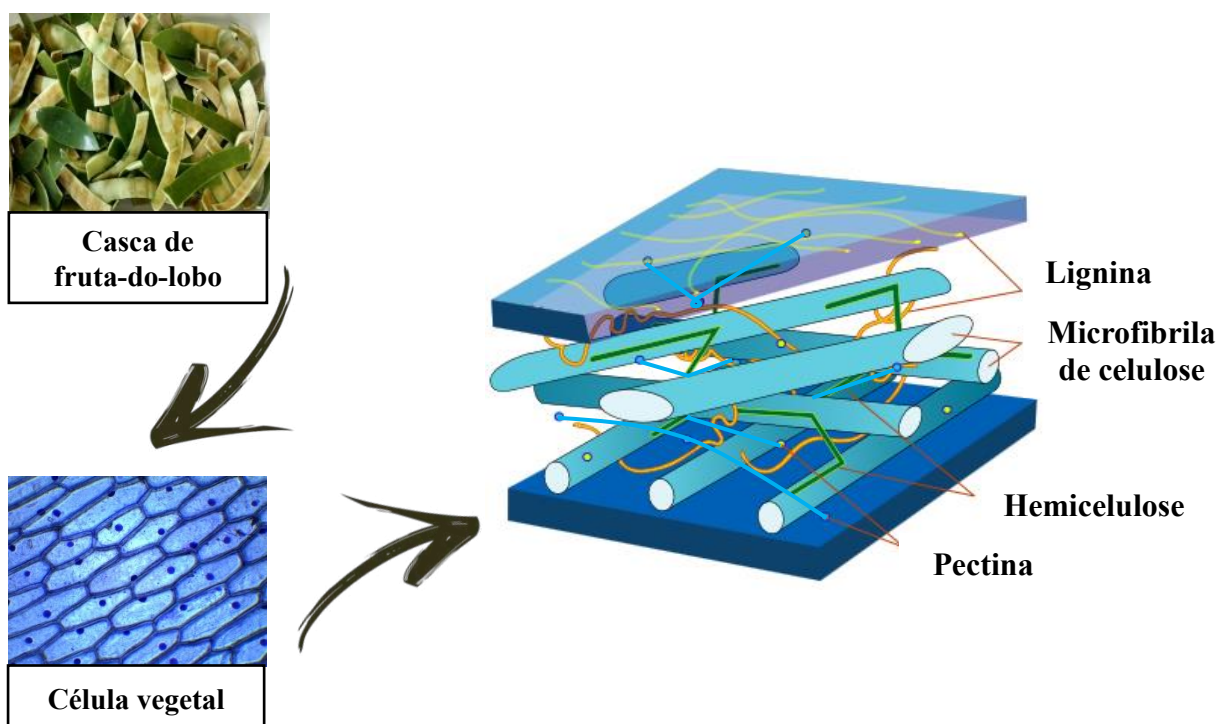
Desta maneira, na preparação de nanocompósitos, as fibras vegetais de tamanho nanométrico vêm sendo exploradas como materiais de reforço, tendo em vista que sua elevada área superficial específica por massa de material ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) lhes permitem interagir de forma mais efetiva com a fase contínua dos compósitos, quando comparadas com aquelas que possuem dimensões micrométricas (FAVIER et al., 1995).

4.1. Fibras vegetais

Impulsionadas pelas crescentes preocupações ambientais, as fibras vegetais têm sido amplamente usadas para substituir parcialmente ou completamente as fibras sintéticas convencionais como reforço em compósitos (WEI; MEYER, 2015). Ademais, possuem vantagens como baixo custo, disponibilidade, serem provenientes de fontes renováveis e caráter não tóxico (FONSECA et al., 2019).

Morfologicamente são estruturas alongadas de seção transversal arredondada, e classificam-se de acordo com a origem anatômica como fibras de talo, fibras de folha, fibras de lenho e fibras de superfície, sendo este último presente como camada protetora de caules, folhas, frutos e sementes (FAGURY, 2005). As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose e lignina permeada por pectinas (Figura 3) (JHON; THOMAS, 2008).

Figura 3 – Estrutura de um material lignocelulósico e seus componentes.



Fonte: Wikimedia Commons (2020). Adaptado.

A celulose é o composto orgânico de maior abundância na crosta terrestre, sendo o principal componente da biomassa. A celulose está presente em diversas fontes, como as fibras vegetais (algodão, cânhamo, linho, madeira, etc.), em animais marinhos (tunicados), algas, fungos, invertebrados e bactérias. Mais precisamente nas fontes vegetais, independentemente

da sua origem, a celulose pode estar presente na folha (por exemplo, sisal), no fruto (por exemplo, algodão) e no caule (por exemplo, madeira, linho) (LAVOINE et al., 2012).

Independentemente da sua fonte, a celulose quando pura possui fibras de coloração branca e inodora. É um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de β -D-glicopirranose em arranjo linear unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (SILVA et al., 2009). As cadeias de celulose estabelecem ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes, tanto intermolecular quanto intramolecular onde conferem propriedades importantes, como: (i) estrutura microfibrilada em escala múltipla, (ii) organização hierárquica (regiões cristalinas vs. amorfas) e (iii) natureza altamente coesiva (com uma temperatura de transição vítrea superior à sua temperatura de degradação) (LAVOINE et al., 2012).

As microfibrilas são os principais componentes da celulose e variam conforme a origem da fibra. São formadas por regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam com regiões completamente desordenadas (amorfas) constituídas de hemicelulose, lignina e pectina (PAKHARENKO et al., 2021). A estabilidade de um polímero está relacionada com o tipo de ligações de hidrogênio que conformam a rede de celulose, rede esta que proporciona às cadeias de celulose alta rigidez axial, a qual é uma propriedade altamente interessante para uma fibra de reforço em compósitos (EICHHORN et al., 2010).

4.2. Nanofibras de celulose

As nanofibras de celulose (NCs) exercem uma forte atração devido a suas características únicas, associadas à dimensão nanométrica. Suas propriedades notáveis como elevada cristalinidade, rigidez (módulo de Young), resistência à tração, superfície específica e transparência, bem como a sua abundância e o fato de ser um material biodegradável e renovável, as nanofibras de celulose atraíram considerável interesse como elementos de reforço em diversas áreas (ILYAS et al., 2019).

As estruturas formadas durante a biossíntese de celulose em plantas superiores, com dimensões de 2 – 10 nm de espessura e várias dezenas de microns de comprimento, recebem o termo de “microfibrilas” (KHALIL et al., 2012). As nanofibras de celulose são originárias destas microfibrilas de celulose, que ao serem submetidas a tratamentos químicos e físicos, ocorre uma clivagem transversalmente ao longo das regiões amorfas, resultando em um material com alta razão de aspecto (razão entre comprimento e largura) e alta área superficial específica ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) (GARDNER et al., 2008; PELISSARI, 2013).

Além do termo “nanofibras”, na literatura são frequentemente referidos também como “*nanowhiskers*” (ou simplesmente “*whiskers*”) ou “nanocristais”. A Tabela 3 apresenta os parâmetros dimensionais para as várias formas de celulose.

Tabela 3 – Dimensões de nanocelulose.

Tipo de estrutura de celulose	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Razão de aspecto (L/D)
Microfibrilas	2 – 10	> 10000	> 1000
Celulose microfibrilada	10 – 40	> 1000	100 – 150
<i>Whiskers</i> de celulose	2 – 20	100 – 600	10 – 100
Celulose microcristalina	> 1000	> 1000	~ 1

Fonte: KHALIL et al., 2012.

O termo “*whiskers*” é usado para designar nanopartículas alongadas semelhantes a bastonetes, enquanto a designação “nanofibrilas” deve ser usada para designar nanopartículas longas e flexíveis consistindo de cordas alternadas cristalinas e amorfas (EICHHORN et al., 2010). A Figura 4 retrata os tipos de estrutura de celulose.

Figura 4 – Tipos de estruturas de celulose.



Fonte: Dreyfuss-Deseigne (2017). Adaptado.

As nanofibras de celulose são amplamente utilizadas em diversos setores, como em materiais de embalagens (LI; ZHOU; ZHANG, 2009; XU et al., 2018), biomedicina (FRAGAL et al., 2016; JACKSON et al., 2011), energia e eletrônica (WANG et al., 2015; XIONG et al., 2016).

A literatura tem retratado diversas extrações de nanofibras de celulose de fibras naturais e suas aplicações como reforço em nanocompósitos à base de amido. Nos últimos anos,

nanofibras de celulose extraídas de arbusto/árvore *Helicteres isora* (CHIRAYIL et al., 2014), casca de *Aloe vera* (KAKROODI et al., 2014), palha de trigo (SÁNCHEZ et al., 2016), bambu (XIE et al., 2016; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017), cascas de banana (PELISSARI et al., 2017), cânhamo (PACAPHOL; AHT-ONG, 2017), sisal (SANTANA et al., 2017), bagaço de mandioca (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017), cascas de soja (GONZÁLEZ et al., 2019), haste de rosa (VENTURA-CRUZ e TECANTE, 2019), polpa de beterraba (PERZON; JORGENSEN; ULVSKOV, 2020), resíduo de cenoura (BERGLUND; BREEDVELD; OKSMAN, 2020) têm sido utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas e a sensibilidade à água da matriz termoplástica de amido.

4.3. Métodos de obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras vegetais

A nanofibrilação e pré-tratamento são procedimentos necessários para a extração de nanofibras de celulose de fibras naturais. Atualmente as nanofibras de celulose são obtidas por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009; TIBOLLA et al., 2019), hidrólise assistida por ultrassom (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009), dissolução em N, N-Dimetilacetamida (DMAc)/LiCl, comumente chamada de oxidação catalítica (OKSMAN et al., 2006), líquidos iônicos (MAN et al., 2011), tratamento mecânico com homogeneizador de alta pressão (BESBES et al., 2011), explosão a vapor em autoclave com alta pressão (CHERIAN et al., 2011), eletrofiação (NADY et al., 2016), hidrólise química (HE et al., 2014; YUE et al., 2015; XIE et al., 2016; SARAUBH et al., 2016; THEIVASANTHI et al., 2018), entre outros. Esses métodos podem ser agrupados em: tratamentos químicos, mecânicos e enzimáticos, sendo utilizados separadamente, em sequência ou combinação (HUBBE et al., 2008; HERNANDEZ; FERREIRA; ROSA, 2018). Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são mais rapidamente atacadas em comparação aos domínios cristalinos que permanecem intactos após o processo conduzido de forma controlada.

Geralmente as nanofibras de celulose obtidas a partir de resíduos alimentícios através de tratamento químico são extraídas em três etapas principais. A primeira consiste em um pré-tratamento, envolvendo lavagem e trituração. Na segunda etapa é realizada a purificação, na qual compreende tratamento alcalino e branqueamento para remover a hemicelulose e a lignina das paredes celulares. A terceira etapa consiste na extração das nanofibras de celulose com hidrólise ácida, sendo o ácido sulfúrico o mais usado, uma vez que produz suspensões mais estáveis do que outros ácidos. Nesta etapa as regiões amorfas são

hidrolisadas e as regiões cristalinas apresentam uma resistência mais forte ao ataque ácido. E, por fim, centrifugação e ultrassom para neutralização da suspensão e separação das nanopartículas (ELAZZOUI-HAFRAOUI et al., 2008; SUN, 2004).

Alguns autores consideram que o pré-tratamento das fibras é necessário para garantir a eficácia da hidrólise. Nesta etapa, o material é classificado e purificado por meio de operações de moagem e classificação em peneiras (SILVA; D'ALMEIDA, 2009) e, em alguns casos, a adição de hidróxido de sódio ou de potássio é utilizada com o objetivo de purificar o material antes da hidrólise ácida (HABIBI et al., 2007).

A hemicelulose é a impureza indesejável nas polpas, afetando as propriedades dos produtos finais de celulose (NAYEEM et al., 2017). O tratamento alcalino é o método de extração comum antes ou depois do tratamento de branqueamento para remover extensamente a hemicelulose e outras substâncias da superfície externa da parede celular da fibra (RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2015). Ademais, os tratamentos alcalinos afetam o comportamento estrutural da nanocelulose quanto ao inchamento e ao encolhimento da fibra, à taxa de aglomeração e à ruptura da resistência à tração (RAMBABU et al., 2016).

O procedimento de hidrólise ácida para obtenção de nanocristais de celulose em dispersão aquosa consiste em submeter as fibras celulósicas empregando ácidos fortes, normalmente H_2SO_4 ou HCl sob condições controladas de tempo e temperatura. O uso de ácidos deve-se ao fato de as regiões cristalinas serem insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados e que a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas, favorece a hidrólise das cadeias presentes nestas regiões (PELISSARI, 2013; SILVA; D'ALMEIDA, 2009). Posteriormente a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações. Por fim é realizada uma diálise contra água destilada para remoção do ácido residual da dispersão. Quando o ácido clorídrico é utilizado, tem-se um material com limitada dispersão em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando é utilizado H_2SO_4 , ocorre, além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxila, formando grupos éster-sulfato negativamente carregado. A presença dessas cargas na superfície das nanofibras gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas, o que facilita a dispersão em água e a presença desses grupos na superfície das nanofibras de celulose diminui a estabilidade térmica das nanoestruturas (PEREIRA et al., 2014).

As condições do processo que levam a dimensões nanométricas afetam as características morfológicas das nanopartículas, influenciando, assim, como elas atuam como material de reforço em compósitos (ROSA et al., 2010). Uma vez que a hidrólise ácida ocorre

principalmente nas regiões amorfas e o grau de cristalinidade das fibras celulósicas varia com a origem da fibra precursora, este último tratamento é de fundamental importância na definição da dimensão das nanofibras de celulose (PEREIRA et al., 2014).

5. Filmes reforçados com nanofibras de celulose

Os nanocompósitos oriundos de fontes naturais são provenientes de uma matriz polimérica biodegradável com a incorporação de partículas em escala nanométrica como material de reforço. Considerado uma classe relativamente nova de materiais, tem atraído grande atenção, principalmente devido à necessidade de desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos.

Dentre as matrizes biodegradáveis e de origem natural destacam-se alguns polissacarídeos (amido, alginato, quitosana, entre outros) e algumas proteínas (do soro de leite, glúten de trigo, colágeno, entre outras). No caso dos polímeros sintéticos biodegradáveis, os mais estudados são os: polilactídeo - PLA (também obtido por rota biotecnológica), poli(ϵ -caprolactona) - PCL, poli(ácido glicólico) - PGA, poli(hidroxioctanoato) - PHO, poli(hidroxibutirato) - PHB, e o seu copolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV (PEREIRA et al., 2014).

Como em todo material compósito, as propriedades dos nanocompósitos dependem das propriedades individuais de cada componente (matriz e reforço), da composição (fração volumétrica dos constituintes), da morfologia de cada fase (arranjo espacial, dimensões, cristalinidade) e das propriedades da interface (PEREIRA et al., 2014). De acordo com Samir et al. (2005), a relação de alguns parâmetros nas propriedades mecânicas de compósitos com reforço de nanofibras de celulose estão associadas com: (i) razão de aspecto (comprimento/diâmetro, L/d) das nanopartículas, que está relacionada ao material de origem e ao método de extração das nanofibras de celulose, onde quanto maior essa razão, maior é o efeito do reforço esperado, (ii) método de preparação dos nanocompósitos que pode ser por evaporação de solvente (água ou solventes orgânicos, dependendo da solubilidade do polímero) ou no estado fundido, em processos baseados em extrusão e injeção e (iii) resultado das interações entre matriz polimérica/nanopartículas. Portanto, esses parâmetros são importantes na busca de melhores propriedades para os nanocompósitos. A Tabela 4 mostra alguns filmes à base de amido incorporados com diferentes nanopartículas.

Tabela 4 – Nanocompósitos a base de amido de diferentes fontes naturais.

Fonte de amido	Nanopartículas	Resultados	Referência
Mandioca	Nanoquitosana	A atividade antimicrobiana dos filmes dependeu da concentração de nanopartículas. Filmes contendo 15 e 20% de nanopartículas inibiram o crescimento bacteriano. Os nanocompósitos inibiram as bactérias gram-positivas com maior eficiência, do que as bactérias gram-negativas. Os tomates cerejas foram envoltos com os nanocompósitos durante 10 dias. No décimo dia os tomates cerejas sem nenhum filme ou cobertura atingiram o limite de contaminação microbiana aceitável (1×10^4 UFC/g) enquanto os tomates cerejas revestidos com nanocompósitos obtiveram uma contagem microbiana de 7×10^2 UFC/g.	Shapi'i et al. (2020)
Feijão mungo	Nanoamido de feijão mungo	As nanopartículas foram adicionadas nos filmes nas seguintes concentrações 0,5, 1, 2, 5 e 10%. A solubilidade dos filmes diminuiu com o aumento da concentração de nanoamido. O aumento da concentração de nanoamido melhorou as propriedades mecânicas. No geral, as propriedades dos filmes foram melhoradas devido à adição de nanoamido ao amido nativo.	Roy et al. (2020)
Banana	Nanofibras de celulose isoladas da casca de banana	As nanofibras não apresentaram citotoxicidade, no entanto acima de 2000 $\mu\text{g/mL}$, a viabilidade celular diminuiu significativamente. A análise topográfica mostrou que houve alteração na estrutura dos filmes com a adição de nanofibras. De modo geral, houve uma notável melhoria nas propriedades mecânicas, barreira à água, opacidade e barreira a luz UV com a incorporação das nanofibras.	Tibolla et al. (2019)
Banana e Aloe Vera	Nanoamido de banana com curcumina	A inclusão de nanoamido acetilado carregados com curcumina diminuiu a permeabilidade ao vapor de água (PVA), aumentou a resistência à tração e reduziu a elongação na ruptura dos filmes. A migração de curcumina dos nanocompósitos foi favorecida em substâncias lipofílicas.	Nieto-Suaza et al. (2019)
Mandioca	Nanofibra de bagaço de mandioca	Foram produzidos cinco tipos diferentes de filmes de amido de mandioca: controle (sem reforço), duas amostras reforçadas com nanofibras e duas amostras reforçadas com nanoargila, cada uma com 0,65 e 1,3% p/p. Todos os filmes reforçados eram transparentes e apresentavam uma boa distribuição das nanopartículas. A PVA e opacidade diminuíram com a introdução dos reforços, porém uma menor concentração de reforço com nanofibras resultou em uma menor permeabilidade de vapor de água.	Travalini et al. (2019)

(continuação)

Fonte de amido	Nanopartículas	Resultados	Referência
Milho	Nanoargila com extrato de mirtilo	Os filmes preparados com amido de milho contendo extrato de mirtilo apresentaram efeito plastificante, proporcionando materiais com menor resistência térmica, maior opacidade, densidade e rugosidade. Todos os nano enchimentos testados foram esfoliados completamente dentro da matriz, exceto o natural que foi parcialmente esfoliado e parcialmente intercalado na matriz. De maneira geral, os materiais contendo nano-argilas com maior espaçamento entre camadas (mais esfoliados) apresentaram maior resistência térmica e módulo de Young, porém menor tensão na ruptura.	Gutiérrez e Alvarez (2018)
Milho	Nanofibras extraídas da polpa de beterraba	Comparado ao filme controle, a adição das nanofibras melhorou as propriedades mecânicas das amostras e aumentou a temperatura de transição vítrea. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de milho diminuiu com a adição das nanofibras de celulose.	Li et al. (2018)
Inhame e batata	Nanocristais de amido de inhame	A inclusão dos nanocristais decresceu significativamente a permeabilidade ao vapor de água dos filmes compostos, enquanto a estabilidade térmica e a opacidade foram aumentadas. Os filmes de amido de inhame foram mais resistentes mecanicamente quando comparados ao filmes de amido de batata na presença dos nanocristais. O amido de inhame obteve melhores propriedades de formação de filme em comparação com o amido de batata.	Mukurumbira, Mellem e Amonsou (2017)
Milho	<i>Nanowhiskers</i> de quitina	Com o aumento da concentração de <i>nanowhiskers</i> de quitina, os filmes se tornaram mais resistentes mecanicamente, mais opacos e a permeabilidade de vapor de água diminuiu. Os filmes exibiram atividade microbiana, no qual apresentou-se mais forte contra <i>L. monocytogenes</i> do que <i>E. coli</i> .	Qin et al. (2016)
Milho	Nanoamido de inhame	O aumento da concentração de nanopartículas favoreceu a formação de filmes menos permeáveis ao vapor de água. A adição das nanopartículas aumentou a resistência à tração e melhorou a estabilidade térmica dos filmes de amido de milho.	Dai et al. (2015)

A incorporação de nanofibras em compósitos oferece inúmeras vantagens, incluindo o fato de serem biodegradáveis e originárias de fontes renováveis (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). Os resíduos provenientes do processamento de frutos tornaram-se uma fonte atraente de nanofibras: esses resíduos consistem principalmente em fibras vegetais ricas em celulose, o principal componente das paredes celulares das plantas (TIBOLLA et al., 2018). Ademais, o desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de resíduos provenientes do processamento de frutos mostra-se uma alternativa interessante para o aproveitamento de alguns resíduos. A adição de sólidos secos, como materiais orgânicos, em matrizes poliméricas, poderia oferecer vantagens em termos de sustentabilidade, além de possibilitar a elaboração de polímeros com menor custo e propriedades mecânicas aprimoradas (NAVAS; REBOREDO; GRANADOS, 2015).

6. Conclusões

Há fortes evidências de que o amido e a celulose obtida de fontes vegetais são promissores na elaboração de filmes biodegradáveis. O rendimento e composição centesimal da fruta-de-lobo varia conforme região, condições climáticas e características do solo. As fibras encontradas em materiais lignocelulósicos podem ser isoladas e aplicadas como material de reforço em matrizes poliméricas. Mais especificamente, a celulose utilizada como material de reforço em filmes varia conforme a origem, métodos de isolamento, características físico-químicas e a elaboração dos compósitos. O emprego de tratamento químico é uma alternativa para obtenção de suspensões estáveis de nanofibras de celulose provenientes da casca da fruta-de-lobo, sendo possível a purificação de fibras vegetais. Essa pesquisa possui um caráter inovador, uma vez que não há relatos na literatura sobre o emprego de nanofibras de celulose isoladas de cascas de frutas-de-lobo, adicionadas como materiais de reforço numa matriz polimérica à base de amido extraída da mesma fonte vegetal. Por fim, a produção de embalagens biodegradáveis minimiza os impactos ambientais, através do aproveitamento de um subproduto pouco explorado, corrobora no uso sustentável da biodiversidade da região do Cerrado brasileiro.

7. Referências

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. Estudo ABRE macroeconômico de embalagem e cadeia de consumo. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

AGRA, M. F., BARACHO, G. S., BASÍLIO, I. J. D., NURIT, K., COELHO, V. P., BARBOSA, D. A. Sinopse da flora medicinal do Cariri paraibano. **Oecologia. Brasiliensis**, v. 11, p. 323–330, 2007.

ALI, A.; CHEN, Y.; LIU, H.; YU, L.; BALOCH, Z.; KHALID, S.; ZHU, J.; CHEN, L. Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. **International Journal of Biological Macromolecule**, v. 129, p. 1120–1126, 2019.

AOAC – ASSOC. OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 14. ed. Washington, EUA: [s.n.], 2005.

ARAÚJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81(4), p. 839–848, 2010.

ATWIJUKIRE, E.; HAWUMBA, J. F.; BAGUMA, Y.; WEMBABAZI, E.; ESUMA, W.; KAWUKI, R. S.; NUWAMANYA, E. Starch quality traits of improved provitamin A cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Heliyon**, 2019.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, F.; WILLIAMS, T. G.; AVENABUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v.74, n. 5, p.31–35, 2009.

BATLLE-BAYER, L.; BATIES, N. H.; BINDRABAN, P. S. Changes in organic carbon stocks upon land use conversion in the Brazilian Cerrado – a review. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 137, p. 47–58, 2010.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Starch: Chemistry and technology, 3. ed., Academic Press, 2009.

BERGLUND, L.; BREEDVELD, L.; OKSMAN, K. Toward eco-efficient production of natural nanofibers from industrial residue: Eco-design and quality assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 2020.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1198–1206, 2011.

BOF, M. J. et al. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 51, n. 281–294, 2015.

BRASIL – Meio ambiente: Conheça os Biomas Brasileiros - 2009. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2009/10/biomas-brasileiros>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, v. 177, p. 313–319, 2015.

- CASTAÑO, J.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; SEPÚLVEDA, E.; GIRALDO, D.; BOUZA, R.; POZO, C. Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending. **Starch - Stärke**, v. 68, p. 1–9, 2017.
- CASTRO, J. A.; BRASILEIRO, B. P.; LYRA, D. H.; PEREIRA, D. A.; CHAVES, J. J.; AMARAL, C. L. F. Ethnobotanical study of traditional uses of medicinal plants: the flora of caatinga in the community of Cravolândia-BA. **Brazilian Journal Medicinal Plant Research**, v. 5, p. 1905–1917, 2011.
- CHANDLA, N. K.; SAXENA, D. C.; SINGH, S. Amaranth (*Amaranthus* spp.) starch isolation, characterization, and utilization in development of clear edible films, **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, p. 13217, 2017.
- CHEN, L.; XIONG, Z.; XIONG, H.; WANG, Z.; DIN, Z.; NAWAZ, A.; HU, C. Effects of nano-TiO₂ on bonding performance, structure stability and film-forming properties of starch-g-VAc based wood adhesive. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 477–486, 2018.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; COSTA, L. M. M.; DE OLYVEIRA, G. M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E. R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1790–1798, 2011.
- CHIN, S. F.; PANG, S. C.; TAY, S. H. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 86(4), p. 1817–1819, 2011.
- CHIRAYIL, C.J.; JOY, J.; MATHEW, L.; MOZETIC, M.; KOETZ, J.; THOMAS, S. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 27–34, 2014.
- CLERICI, M. T. P.S.; KALLMANN, C.; GASPI, F. O. G.; MORGANO, M. A.; BUSTOS, M.; CHANG, Y. K. Physical, chemical and technological characteristics of *Solanum lycocarpum* A. St. - Hill (Solanaceae) fruit flour and starch. **Food Research International**, v. 44, p. 2143–2150, 2011.
- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAM, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1527–1534, 2009.
- CURVELO, A.A.S.; DE CARVALHO, A.J.F.; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183–188, 2001.
- DAI, L.; QIU, C.; XIONG, L.; SUN, Q. Characterization of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.
- DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 897–905, 2019.

DIAS, F. P. M.; HÜBNER, R.; NUNES, F. D. J.; LEANDRO, W. M.; XAVIER, F. A. S. Effects of land-use change on chemical attributes of a Ferralsol in Brazilian Cerrado. **Catena**, v. 177, p. 180–188, 2019.

DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: a review. **Starch – Starke**, v. 69, p. 1–19, 2016.

DREYFUSS-DESEIGNE, R. Nanocellulose Films in Art Conservation. *Journal of Paper Conservation*, v. 18, p. 18–29, 2017.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: Current international research into cellulose nanofibras and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1–33, 2010.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57–65, 2008.

ENDRINGER, D. C.; VALADARES, Y. M.; CAMPANA, P. R. V.; CAMPOS, J. J.; GUIMARÃES, K. G.; PEZZUTO, J. M.; BRAGA, F. C. Evaluation of Brazilian plants on cancer chemo-prevention targets in vitro. **Phytotherapy Research**, v. 24, p. 928–933, 2010.

FAGURY, R. V. G. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: Açaí, coco e juta**. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2005.

FALADE, K. O.; OKAFOR, C. A. Physicochemical properties of five cocoyam (*Colocasia esculenta* and *Xanthosoma sagittifolium*) starches. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 173–181, 2013.

FARAHNAKY, A.; SABERI, B.; MAJZOBI, M. Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. **Journal of Texture Studies**, v. 44, p. 176–186, 2013.

FARINA, F.; PIASSI, F. G.; MOYSÉS, M. R.; BAZZOLLI, D. M. S.; BISSOLI, N. S. Glycemic and urinary volume responses in diabetic mellitus rats treated with *Solanum lycocarpum*. **Applied Physiology Nutrition and Metabolism**, v. 35, p. 40–44, 2010.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552–1596, 2012.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6365–6367, 1995.

FERNANDES, D. S.; SANTOS, T. P. R.; FERNANDES, A. M.; LEONEL, M. Harvest time optimization leads to the production of native cassava starches with different properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 710–721, 2019.

- FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2259, 2009.
- FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1808, 2009.
- FITCH-VARGAS, P. R.; AGUILAR-PALAZUELOS, E.; ZAZUETA-MORALES, J. J.; VEGA-GARCÍA, M. O.; VALDEZ-MORALES, J. E.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JACOBO-VALENZUELA, N. Physicochemical and microstructural characterization of corn starch edible films obtained by a combination of extrusion technology and casting technique. **Journal Food Science**, v. 81 (9), p. 2224–2232, 2016.
- FONSECA, C. S.; SILVA, M. F.; MENDES, R. F.; HEIN, P. R. G.; ZANGIACOMO, A. L.; JUNIOR, H. S.; TONOLI, G. H. D. Jute fibers and micro/nanofibrils as reinforcement in extruded fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 517–527, 2019.
- FRAGAL, E. H.; CELLET, T. S. P.; FRAGAL, V. H.; COMPANHONI, M. V. P.; UEDA-NAKAMURA, T.; MUNIZ, E. C., et al. Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxyapatite on cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 734–746, 2016.
- GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S. MILLS, R.; AZIZI SAMIR, M. A. S. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, n. 5-6, p. 545–567, 2008.
- GONZÁLEZ, A.; GASTELÚ, G.; BARRERA, G. N.; RIBOTTA, P. D.; ÁLVAREZ IGARZABAL, C. I. Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 758–764, 2019.
- GORGULHO, C. F.; VERDE, F. R. V. **Embalagens**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional da Propriedade Industrial-INPI, 2018.
- GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 407–420, 2018.
- HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI M.; DOUILLARD, R. Langmuir-blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 388–397, 2007.
- HE, W.; JIANG, X.C.; SUN, F.W.; XU, X.W. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from *Phyllostachys nidularia* Munro via a combination of acid treatment and ultrasonication. **Bioresources**, v. 9, p. 6876–6887, 2014.
- HERNANDEZ, C. C.; FERREIRA, F. F.; ROSA, D. S. X-ray powder diffraction and other analyses of cellulose nanocrystals obtained from corn straw by chemical treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 39–44, 2018.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: A review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929–980, 2008.

IAMAREERAT, B.; SINGH, M.; SADIQ, M. B.; ANAL, A. K. Reinforced cassava starch based edible film incorporated with essential oil and sodium bentonite nanoclay as food packaging material. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, p. 1953–1959, 2018.

IBA. **Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores**. Disponível em: <<http://https://iba.org/celulose-2>>. Acesso em: 03 jan. 2021.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_21612.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2020.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em 23. jan. 2020.

IBRAHIM, H.; MEHANNY, S.; DARWISH, L.; FARAG, M. A comparative study on the mechanical and biodegradation characteristics of starch-based composites reinforced with different lignocellulosic fibers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 2434–2447, 2018.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; IBRAHIM, R.; ABRAL, H.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S.; JUMAIDIN, R. Effect of sugar palm nanofibrillated cellulose concentrations on morphological, mechanical and physical properties of biodegradable films based on agro-waste sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) starch. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8(5), p. 4819–4830, 2019.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, p. 4497–4559, 2015.

JACKSON, J. K.; LETCHFORD, K.; WASSERMAN, B. Z.; YE, L.; HAMAD, W. Y.; BURT, H. M., et al. The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 321–330, 2011.

JANE, J. L. Structural features of starch granules II. **Starch: Chemistry and Technology**, Elsevier, 3ed, 2009.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of *yerba mate* extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JOSHI, M.; ALDRED, P.; MCKNIGHT, S.; PANOZZO, J. F.; KASAPIS, S.; ADHIKARI, R., et al. Physicochemical and functional characteristics of lentil starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1484–1496, 2013.

KAKROODI A. R.; CHENG, S.; SAIN, M.; ASIRI, A. Mechanical, thermal, and morphological properties of nanocomposites based on polyvinyl alcohol and cellulose nanofiber from *Aloe vera* rind. **Journal of Nanomaterials**, 2014.

KARASKI, T. U. et al. **Embalagem e Sustentabilidade Desafios e orientações no contexto da Economia Circular**. 1o edição ed. São Paulo, 2016.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.

KIM, H. Y.; PARK, S. S.; LIM, S. T. Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 607–620, 2015.

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. Conservation of the Brazilian cerrado. **Conservation Biology**, v. 19, p. 707–713, 2005.

KROCHTA, J. M.; DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61–74, 1997.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, M.R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 21, 2010.

LAMANNA, M.; MORALES, N. J.; GARCIA, N. L.; GOVANES, S. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 90–97, 2013.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LAYCOCK, B.; NIKOLIĆ, M.; COLWELL, J. M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, 2017.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 962–70, 2017.

LI, M.; LEE, J.K.; CHO, U.R. Synthesis, characterization, and enzymatic degradation of starch-grafted poly (methyl methacrylate) copolymer films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 405–414, 2012.

LI, M.; TIAN, X.; JIN, R.; LI, D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 654–660, 2018.

LI, Q.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 47, p. 1069–1077, 2009.

LIMA, R. A.; SANTOS, M. R. A.; SMOZINSKI, C. V. Flora de Rondônia, Brasil: *Solanum lycocarpum* (Solanaceae). Porto Velho-RO: EDUFRO, v. 102 p. 11, 2014.

LIU, H.; YU, L.; XIE, F.; CHEN, L. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, p. 357–363, 2006.

LIU, Y.; NIE, Y.; LU, X.; ZHANG, XIANGPING, HE, H.; PAN, F.; ZHANG, S. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. *Green Chemistry*, v. 21, p. 3499–3535, 2019.

LIU, Z. Edible films and coatings from starches. *Innovations in Food Packaging*, Ed. J.H. Han, Academic Press, London, v. 19, p. 318–337, 2005.

LOUZADA, L. B. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido e farinha de fruta-do-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St. Hil).** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of plasticizers starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, v. 5, n. 1, p. 1101–1107, 2005.

MA, J.; ZHU, W.; TIAN, Y.; WANG, Z. Preparation of zinc oxide-starch nanocomposite and its application on coating. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, p. 200, 2016.

MAN, J.; YANG, Y.; HUANG, J.; ZHANG, C.; ZANG, F.; WANG, Y., et al. Morphology and structural properties of high-amylose rice starch residues hydrolysed by amyloglucosidase. *Food Chemistry*, v. 138, p. 2089–2098, 2013.

MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A.; BUSTAM, M. A.; KUMAR, M. V.; RAFIQ, S. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, p. 726, 2011.

MANIGLIA, B. C.; TESSARO, L.; RAMOS, A. P.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 143–152, 2019.

MARK, A. M.; ROTH, W. B.; MEHLTRETTER, C. L.; RIST, C. E. Oxygen permeability of amylo maize starch films. *Food Technology*, v. 20, p. 75–77, 1966.

MARVIZADEH, M. M. et al. Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 99, p. 1–7, 2017.

MATIAS, L. J.; MERCADANTE-SIMÕES, M. O.; ROYO, V. A.; RIBEIRO, L. M.; SANTOS, A. C.; FONSECA, J. M. S. Structure and histochemistry of medicinal species of Solanum. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 26, p. 147–160, 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Biodiversidade: Biodiversidade brasileira. Disponível em: < <https://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-brasileira>>. Acesso em: 17 jan. 2020.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MUKURUMBIRA, A. R.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142–148, 2017.

NADANATHANGAM, V.; SAMPATH, K.; KATHE, A. A.; VARADARAJAN, P. V.; VIRENDRA, P. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5087, 2006.

NADY, J. E.; KASHYOUT, A. B.; EBRAHIM, S.; SOLIMAN, M. B. Nanoparticles Ni electroplating and black paint for solar collector applications. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 723–729, 2016.

NAGY, E. M.; COȚA, C.; CIOICA, N.; GYORGY, Z.; TODICA, M.; COZAR, O. FTIR investigation of starch based composite reinforced with Miscanthus fibers. **AIP Conference Proceedings**, v. 1917, 2017.

NAVAS, C. S.; REBOREDO, M. M.; GRANADOS, D. L. Comparative study of agroindustrial wastes for their use in polymer matrix composites. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 778–785, 2015.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 581–586, 2017.

NAYEEM, J.; SARKAR, M.; QUADERY, A. H.; JAHAN, M. S. High purity dissolving pulp from jute. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 32, p. 620–626, 2017.

NIETO-SUAZA, L.; ACEVEDO-GUEVARA, L.; SÁNCHEZ, L. T.; PINZÓN, M. I.; VILLA, C. C. Characterization of *Aloe Vera* Banana Starch Composite Films Reinforced with Curcumin Loaded Starch Nanoparticles. **Food Structure**, v. 22, 2019.

OJOGBO, E.; JARDIN, J.; MEKONNEN, T. H. Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v.160, 2021.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2776, 2006.

PACAPHOL K; AHT-ONG D. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. **Journal of Cleaner Production**, v.142, p. 1283–95, 2017.

- PAKHARENKO, V.; SAMENI, J.; KONAR, S.; PERVAIZ, M.; YANG, W.; TJONG, J.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Cellulose nanofiber thin-films as transparent and durable flexible substrates for electronic devices. **Materials & Design**, v. 197, 2021.
- PASCOAL, A. M.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; BATISTA, K. A.; LELES, M. G. I.; LIÃO, L. M.; FERNANDES, K. F. Extraction and chemical characterization of starch from *S. lycocarpum* fruits. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1304–1310, 2013.
- PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, p. 417–32, 2014.
- PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.
- PELISSARI, F. M.; FERREIRA, D. C.; LOUZADA, L. B.; SANTOS, F.; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. In: **Starch-based edible films and coatings: na eco-friendly alternative for food packaging**. Starch for Food Application, p. 359–420, 2019.
- PELISSARI, M. P. M. **Production and characterization of biodegradable films of banana starch and flour reinforced with cellulose nanofibers**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- PEREIRA, A. C.; OLIVEIRA, D. F.; SILVA, G. H.; FIGUEIREDO, H. C. P.; CAVALHEIRO, A. J.; CARVALHO, D. A.; SOUZA, L. P.; CHALFOUN, S. M. Identification of the antimicrobial sub-stances produced by *Solanum palinacanthum* (Solanaceae). *An. Academia Brasileira de Ciências*, v. 80, p. 427–432, 2008.
- PEREIRA, A. P. A.; ANGOLINI, C. F. F.; PAULINO, B. N.; LAURETTI, L. B. C.; ORLANDO, E. A.; SILVA, J. G. S.; NERI-NUMA, I. A.; SOUZA, J. D. R. P.; PALLONE, J. A. L.; EBERLIN, M. N.; PASTORE, G. M. A comprehensive characterization of *Solanum lycocarpum* St. Hill and *Solanum oocarpum* Sendtn: Chemical composition and antioxidante properties. **Food Research International**, 2018.
- PEREIRA, F. V.; DE PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, p. 1209–1219, 2014.
- PEREIRA, I. S. P.; RODRIGUES, V. F.; VEGA, M. R. G. Flavonoides do Gênero *Solanum*. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 4–26, 2016.
- PERZON, A.; JØRGENSEN, B.; ULVSKOV, P. Sustainable production of cellulose nanofiber gels and paper from sugar beet waste using enzymatic pe-treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, 2020.
- QIN, Y.; ZHANG, S.; YU, J.; YANG, J.; XIONG, L.; SUN, Q. Effects of chitin nano-whiskers on the antibacterial and physicochemical properties of maize starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 372–378, 2016.

- RAMBABU, N.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. DALAI, A. K. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746–754, 2016.
- RIBEIRO, E. A. N.; BATITUCCI, M. C. P.; LIMA, J. A. T.; ARAÚJO, I. A. G.; MAUAD, H.; MEDEIROS, I. A. Cardiovascular effects induced by the aqueous fraction of the ethanolextract of the stem of *Solanum stipulaceum* in rats. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 12, p. 34–35, 2002.
- RIBEIRO, S. R.; FORTES, C. C.; OLIVEIRA, S. C. C.; CASTRO, C. F. S. Avaliação da atividade antioxidante de *Solanum paniculatum* (Solanaceae). *A. Cien. S. Univ. Paraná*, v. 11, p. 179–183, 2007.
- RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Renewable cellulose source: Isolation and characterisation of cellulose from rice stubble residues. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 1953–1959, 2015.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 83–92, 2010.
- ROY, K.; THORY, R.; SINHMAR, A.; KUMAR, A.; VIKASH P. N. Development and characterization of nano starch-based composite films from mung bean (*Vigna radiata*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 242–251, 2020.
- SAMIR, M.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612, 2005.
- SANCHES, A. R.; CAMELO-SILVA, M.; TUSSOLINI, L.; TUSSOLINI, M.; ZAMBLIAZI, R. C.; PERTUZATTI, P. B. Development, characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **Food Chemistry**, v. 343, 2021.
- SÁNCHEZ, R.; ESPINOSA, E.; DOMÍNGUEZ-ROBLES, J.; LOAIZA, J. M.; RODRÍGUEZ, A. Isolation and characterization of lignocellulose nanofibers from different wheat straw pulps. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1025–33, 2016.
- SANDHU, K. S.; SINGH, N.; KAUR, M. Characteristics of the different corn types and their grain fractions: Physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 119–127, 2004.
- SANTANA, J. S.; DO ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; DE FÁTIMA FERREIRA SOARES, N.; CAMILLOTO, G. P. et al. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, 2017.

SANTOS, A. P. Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis. **Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares)** Universidade Estadual de Goiás, Anápolis- GO, 2009.

SAURABH, C. K.; MUSTAPHA, A.; MASRI, M. M.; OWOLABI, A. F.; SYAKIR, M. I.; DUNGANI, R.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from *Gigantochloa scortechinii* as a Reinforcement Material. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

SHAPI'I, R. A.; OTHMAN, S. H.; NORDIN, N.; BASHA, R. K.; NAIM, M. N. Antimicrobial Properties of Starch Films Incorporated with Chitosan Nanoparticles: In Vitro and In Vivo Evaluation. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, 2020.

SHEIKHI, A.; VAN DE VEN, T. G. M. Colloidal starch and cellulose nanocrystals unite to improve the mechanical properties of paper: From enhanced coatings to reinforced nanocomposites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, p. 1841–1852, 2018.

SILVA, B. D. S.; ULHOA, C. J.; BATISTA, K. A.; YAMASHITA, F.; FERNANDES, K. F. Potential fungal inhibition by immobilized hydrolytic enzymes from *Trichoderma asperellum*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8148–8154, 2011.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p.34–52, 2009.

SILVA, F. A. DA; RABELO, D. O Uso Sustentável de Polímeros. **Revista Processos Químicos**, v. 11(21), p. 9–16, 2017.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SILVA-FILHO, R. R.; TORRALBO, D. F.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; BATISTA, K. A.; FERNANDES, K. F. Immobilization of lipase in pectin extracted from lobeira fruit (*Solanum lycocarpum* St. Hil.). **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, p. 9–14, 2012.

SIQUEIRA, F. G. de; ROMERO PELAEZ, R. D.; GONÇALVES, C. C.; CONCEIÇÃO, A. A.; MARQUEZ, A. F.; MENDONÇA, S. Bioeconomia: resíduos lignocelulósicos agroindustriais pré-tratados por basidiomicetos para nutrição animal. **Anais - IX SICOG - VIII SNCC - I EBA UNIFESP**, p. 91–102, 2017.

SOUZA, A. N. A. C. D. E. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa a base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais**. 136 f. Tese (Doutorado Escola Politécnica), Universidade de São Paulo, 2011.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 529–538, 2005.

SUN, X. Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 379–391, 2004.

TAO, K.; YU, W.; PRAKASH, S.; GILBERT, R. G. High-amylose rice: Starch molecular structural features controlling cooked rice texture and preference. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 251–260, 2019.

THAKUR R.; PRISTIJONO, P.; SCARLETT, C.; BOWYER, M.; SINGH, S. P.; VUONG, Q. V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079–1089, 2019.

THE ECONOMIST, 2010. Brazilian Agriculture: The Miracle of the Cerrado. Disponível em: <<https://www.economist.com/briefing/2010/08/26/the-miracle-of-the-cerrado>>. Acesso em: 20 out. 2018.

THE NEW YORK TIMES, 2007. Scientists are Making Brazil's Savannah Bloom. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2007/10/02/science/02tropic.html>> Acesso em: 20 out. 2018.

THEIVASANTHI, T.; ANNE CHRISTMA, F. L.; TOYIN, A. J.; GOPINATH, S. C. B.; RAVICHANDRAN, R. Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 832–836, 2018.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MARTINS, J. T.; LANZONI, E. M.; VICENTE, A. A.; MENEGALLI, F. C.; CUNHA, R. L. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 169–179, 2019.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MARTINS, J. T.; VICENTE, A. A.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 192–201, 2018.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.; UGWU, C.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, p. 3722–3742, 2009.

TORRALBO, D. F.; BATISTA, K. A.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; FERNANDES, K. F. Extraction and partial characterization of *Solanum lycocarpum* pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 378–383, 2012.

TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

VENTURA-CRUZ, S.; TECANTE, A. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from Rose stems (*Rosa spp.*). **Carbohydrate Polymers**, v. 220, p. 53–59, 2019.

WANG, C. Y.; FUENTES-HERNANDEZ, C.; LIU, J. C.; DINDAR, A.; CHOI, S.; YOUNGBLOOD, J. P., et al. Stable low-voltage operation top-gate organic field-effect

transistors on cellulose nanocrystal substrates. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 4804–4808, 2015.

WANI, A. A.; SINGH, P.; SHAH, M. A.; SCHWEIGGERT-WEISZ, U.; GUL, K.; WANI, I. A. Rice starch diversity: effects on structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties—A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, p. 417–436, 2012.

WEBER, F. H.; CALLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Physicochemical, rheological, morphological, and thermal characterization of normal, waxy, and high amylose corn starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 748–753, 2009.

WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1–16, 2015.

WIKIMEDIA COMMONS. File:Plant cell wall diagram. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plant_cell_wall_diagram-en.svg?uselang=pt-br>. Acesso em: 09 jan. 2020.

XIE, J.; HSE, C-Y.; DE HOOP, C. F.; HU, T.; QI, J.; SHUPE, T. F. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 725–34, 2016.

XIONG, R.; HU, K.; GRANT, A. M.; MA, R.; XU, W.; LU, C., et al. Ultrarobust transparent cellulosenanocrystal-graphene membranes with high electrical conductivity. **Advanced Materials**, v. 28, p.1501–1509, 2016.

XU, K.; LIU, C.; KANG, K.; ZHENG, Z.; WANG, S.; TANG, Z., et al. Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility. **Composite Science and Technology**, 154, 8–17, 2018.

YE, J.; LUO, S.; HUANG, A.; CHEN, J.; LIU, C.; MCCLEMENTS, D. J. Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 135–142, 2019.

YOUNG, A. H. Chapter VIII – fractionation of starch. In starch: Chemistry and Technology, 2. ed., p. 249–283, 1984.

YU, J.; YANG, J.; LIU, B.; MA, X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO–carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2832–2841, 2009.

YUE, Y.Y.; HAN, J.Q.; HAN, G.P.; ZHANG, Q.G.; FRENCH, A.D.; WU, Q.L. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification: morphology, crystallinity and percentage estimation. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 438–447, 2015.

ZHANG, R.; CHENG, M.; WANG, X.; WANG, J. Bioactive mesoporous nano-silica/potato starch films against molds commonly found in post-harvest white mushrooms. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p. 517–525, 2019.

ŻOŁEK-TRYZNOWSKA, Z.; HOLICA, J. Starch films as an environmentally friendly packaging material: printing performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, 2020.

CAPÍTULO 2 – ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill)

Resumo

Este estudo teve como objetivo investigar o uso do resíduo proveniente da casca de fruta-de-lobo como fonte de material lignocelulósico para obtenção de nanofibras de celulose (NCs). Para o isolamento das nanopartículas optou-se pelo uso do método químico, onde a influência do emprego de diferentes concentrações de ácido sulfúrico (0,1, 1 e 10%) sobre as propriedades das NCs resultantes foi estudada. A análise morfológica mostrou a eficácia dos tratamentos no isolamento de fibras em escala nanométrica, obtendo diâmetros entre 93 a 158 nm. O índice de cristalinidade (Ic) evidenciou a remoção dos componentes amorfos, no entanto, o uso de altas concentrações de H₂SO₄ ($\geq 1\%$) pode ter acarretado danos aos cristais de celulose. Os espectros de FTIR demonstraram que as identidades químicas e os grupos funcionais das NCs foram mantidas, não ocorrendo nenhuma reação química colateral. Análise de potencial zeta evidenciou que quanto menor a concentração de ácido sulfúrico, mais estável a suspensão coloidal, maximizando as forças repulsivas entre as nanofibras e prevenindo sua agregação. As análises térmicas revelaram que as NCs obtidas foram mais estáveis termicamente. Desta forma, a amostra de nanofibra de celulose obtida com 0,1% de H₂SO₄ apresentou características mais adequadas (maior Ic e suspensão coloidal mais estável) para ser utilizada como agente de reforço em materiais compósitos. A casca da fruta-de-lobo é um subproduto pouco explorado e com potencial uso para produção de nanopartículas.

Palavras-chave: material de reforço, lobeira, hidrólise ácida, nanopartículas de celulose, tratamento químico.

1. Introdução

Anualmente bilhões de toneladas de resíduos agroindustriais ricos em biomassa são gerados em todo o mundo, sendo sua maioria simplesmente descartada ou queimada (HASSAN et al., 2018). A maior parte da biomassa vegetal de baixo valor é material lignocelulósico constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é a substância orgânica mais abundante na natureza, sua estrutura confere resistência e estabilidade às paredes celulares de vegetais superiores. Do ponto de vista químico, é um homopolissacarídeo estrutural constituído por unidades de β -D-glicopiranosose em arranjo linear unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4). As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal (PAKHARENKO et al., 2021).

Atualmente, as fibras de celulose têm recebido atenção especial devido às suas características únicas, como: disponibilidade, biodegradabilidade, renovabilidade, custo acessível, resistência mecânica e leveza (CHOWDHURY et al., 2013; ILYAS et al., 2018). No entanto, existem algumas características desfavoráveis, como comportamento não uniforme, baixa adesividade com matrizes poliméricas, menor durabilidade e natureza hidrofílica (RIDZUAN et al., 2016; ILYAS et al., 2017). Essas deficiências podem ser superadas através do isolamento de fibrilas de celulose em nanoescala, denominadas de nanofibras de celulose (NCs).

A produção de nanomateriais a partir de biomassa lignocelulósica gera oportunidade para o desenvolvimento e aplicação de novos materiais de reforço no campo da nanotecnologia (DU et al., 2019). Atualmente, os pesquisadores estão encontrando estudando maneiras diferentes de criar deliberadamente materiais no nível nanométrico para aproveitar suas vantagens, incluindo peso mais leve, maior resistência e boa reatividade química (THEIVASANTHI et al., 2018).

As NCs são materiais promissores com potencial aplicação nas áreas de embalagens, estabilizador de alimentos, materiais de revestimento e cargas de reforço. Essas nanopartículas apresentam redes emaranhadas com alta razão de aspecto, tipicamente compostas por agregados estruturalmente ordenados de fibras elementares. É importante ressaltar que as nanofibras possuem alta tenacidade, ótimos desempenhos mecânicos e alta área de superfície específica (PAKUTSAH; AHT-ONG, 2020; SOOFI et al., 2021).

O isolamento de NCs pode se dar mediante diferentes métodos que podem ser agrupados em: tratamentos químicos, mecânicos e enzimáticos, sendo utilizados

separadamente, em sequência ou em combinação (HERNANDEZ et al., 2018; SHARMA et al., 2019). A eficácia do tratamento é altamente dependente do tipo de substrato, bem como do tipo de método utilizado devido à complexidade e variabilidade das estruturas lignocelulósicas (PELLERA; GIDARAKOS, 2018).

Solanum lycocarpum é uma espécie arbórea pertencente à família Solanaceae popularmente conhecida como lobeira ou fruta-de-lobo. Encontrada na região do Cerrado brasileiro, a fruta-de-lobo possui alta produção e abundância (PRATES et al., 2012). Para o consumo humano utiliza-se apenas a polpa da fruta, sendo a casca descartada resultando na geração excessiva de resíduos. Portanto, torna-se necessário encontrar soluções para o aproveitamento desse resíduo, que permanece praticamente inexplorado como fonte renovável de biomassa lignocelulósica.

A perspectiva de um desenvolvimento sustentável tem sido cada vez mais empregada na preparação de novos materiais provenientes de fontes renováveis. Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi investigar o uso de resíduo proveniente do processamento da fruta-de-lobo (casca) como fonte de material lignocelulósico para obtenção de nanofibras de celulose através de tratamento químico. Trata-se de uma pesquisa de caráter inovador visto que, até o momento, não há trabalhos publicados na literatura relatando o isolamento de nanopartículas a partir desse resíduo.

2. Material e métodos

2.1 Material

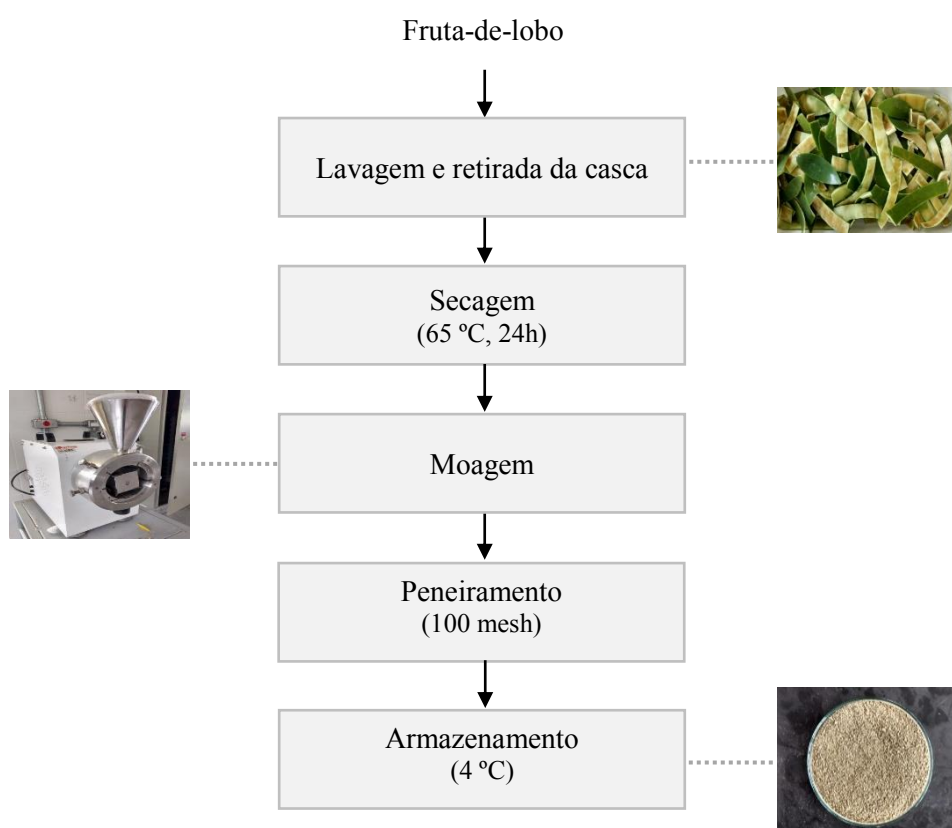
O farelo da casca de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) foi extraído em estágio de maturação verde. As frutas foram colhidas na cidade de Diamantina - MG, distrito de Conselheiro Mata, Brasil (-18.228930, -43.610849) no período de janeiro de 2019, e posteriormente, armazenadas a 4 °C em recipiente de polietileno até a etapa de preparação do farelo. Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico.

2.2 Preparação do farelo

Os frutos foram lavados, higienizados e posteriormente, descascados manualmente. As cascas, por sua vez, foram dispostas em bandejas e submetidas à secagem em estufa de convecção forçada (Tecnal Equipamentos Científicos Ltda, modelo TE-394/2) a 65 °C por 24

horas. O material seco foi triturado em um moinho de facas (Lucadema Científica Ltda, modelo 226172), peneirado através de uma peneira da série de Tyler de 100 mesh, a fim de se eliminar as partículas maiores. Por fim, o material foi estocado a 4 °C em recipiente de polietileno (Figura 1). O farelo da casca de fruta-de-lobo obteve um rendimento em base seca de 26,4% em relação ao total de cascas obtidas e um teor de umidade de 7,9%.

Figura 1 – Método de obtenção do farelo da casca de fruta-de-lobo.

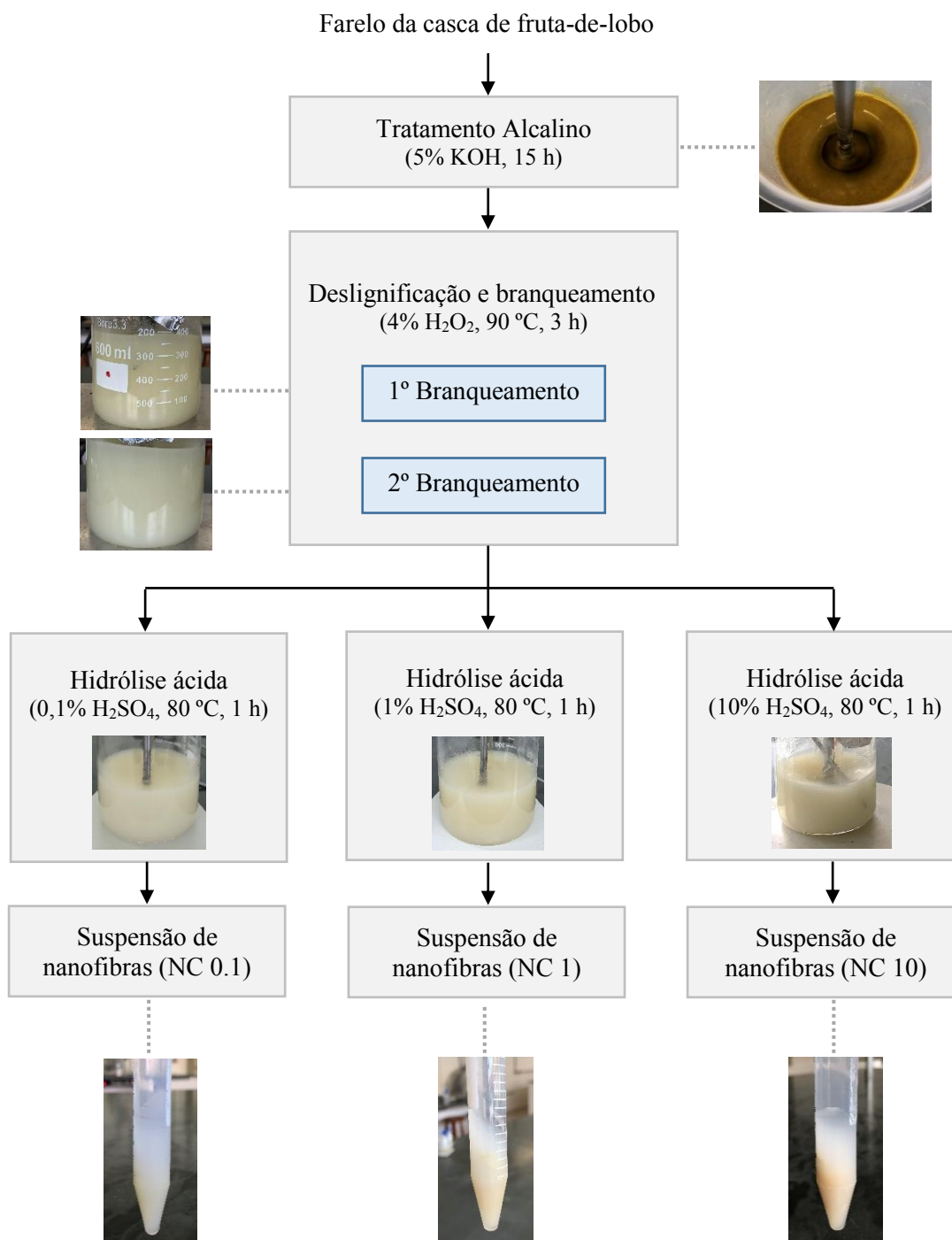


Fonte: Própria (2021).

2.3 Isolamento das nanofibras de celulose

As NCs foram isoladas a partir do farelo da casca da fruta-de-lobo usando o tratamento químico descrito por Pelissari et al. (2014), com algumas modificações. A Figura 2 mostra o esquema do procedimento utilizado.

Figura 2 – Procedimento usado para isolar as nanofibras de celulose da casca de fruta-de-lobo.



Fonte: Própria (2021).

Primeiramente, o farelo da casca foi tratado com solução KOH 5% (m/v) (razão de 1:20) sob agitação mecânica em temperatura ambiente por 14 h. O resíduo insolúvel foi então deslignificado com 4% de H₂O₂ a 90 °C por 3 h em pH 5, ajustado com ácido acético 10% (v/v) (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015). O resíduo foi submetido novamente ao mesmo

processo de branqueamento para uma descoloração mais efetiva. Por fim, a etapa de hidrólise ácida foi realizada empregando-se três concentrações diferentes 0,1%, 1% e 10% (v/v) de H_2SO_4 a 80 °C por 1h, para introdução de cargas aniônicas nas superfícies das celulosas e retirada de materiais amorfos. Após cada etapa do tratamento químico, os resíduos insolúveis foram neutralizados com solução alcalina ou ácida (KOH 5% (m/v) ou ácido acético 10% (v/v)), dependendo do pH, e lavados extensivamente com água destilada por meio de centrifugação (6000 rpm, 5 °C, 20 min) até pH neutro. Após cada etapa do processo foi retirado uma alíquota (20 mL) para fins analíticos. Os resíduos finais foram diluídos em água destilada e as suspensões foram estocadas a 4 °C em recipiente de polietileno.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), 30 g das suspensões de nanofibras foram secas em liofilizador (Christ, modelo Alpha 2-4 LD plus) a -40 °C e 0,12 mbar durante 48 h.

2.4 Caracterização das nanofibras de celulose

2.4.1 Concentração das suspensões de nanofibras

Pesaram-se 2 g de cada suspensão previamente homogeneizada, em seguida secou-se em estufa de circulação forçada (modelo TE-394/2, Tecnal Equipamentos Científicos Ltda) a 105 °C por 24 h.

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura das suspensões de nanofibras liofilizadas foi avaliada. As amostras foram fixadas com auxílio de fita dupla face e com a finalidade de melhorar a condutividade térmica, as mesmas foram revestidas com uma camada de ouro (Sputter Coater POLARON, modelo SDC050). Após o revestimento as amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA-LMH, Brno – República Checa) para visualização, com tensão de aceleração de 10 kV. Os tamanhos das NCs foram medidos através do *software* ImageJ®.

2.4.3 Determinação do diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão

O diâmetro médio e o índice de polidispersão (IP) foram determinados pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS) a 25 °C com 173° para incidência do laser, utilizando um contador de partículas com raio laser monocromático (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments – Worcestershire, Inglaterra). As formulações foram diluídas 100 vezes na fase externa da formulação previamente à leitura.

2.4.4 Determinação do potencial zeta

O potencial zeta foi determinado pela técnica de DLS associado à mobilidade eletroforética utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments – Worcestershire, Inglaterra), em ângulo fixo de 173° e temperatura de 25 °C. As formulações foram diluídas 100 vezes na fase externa da formulação previamente à leitura.

2.4.5 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi realizada usando um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo RXD6000) operando a uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA; o alvo era Cu. Os dados de difração das amostras foram coletados em uma faixa angular de 2 a 50° (2θ), com velocidade de varredura de 1,2°/min. O índice de cristalinidade (I_c) das amostras foi estimado quantitativamente a partir dos dados de intensidade de difração usando o método de Segal et al. (1959) (Equação 1):

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad [1]$$

onde I_{002} é a intensidade de difração próxima de $2\theta = 22^\circ$ e representa o material cristalino; I_{am} é a intensidade de difração próxima a $2\theta = 18^\circ$ e representa o material amorfo nas fibras celulósicas.

2.4.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (Agilent Technologies, modelo Cary 630), provido de acessório de reflectância total

atenuada (ATR). As análises foram realizadas na região do infravermelho, com 64 varreduras e comprimento de onda de 4000 a 650 cm^{-1} para uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.4.7 Análise térmica

O comportamento térmico do farelo e das nanofibras foi avaliado por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG). As curvas de DSC foram obtidas na célula DSC60 Shimadzu® calibrado com Índio (fusão: $T_{\text{onset}}=156,63\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{\text{fus}}=28,45\text{ J.g}^{-1}$), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} , razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, no intervalo de aquecimento de 30 a 400 $^{\circ}\text{C}$, cadinho de alumínio fechado e massa de amostra exatamente cerca de 1,5 mg. As curvas de TG/DTG foram obtidas na termobalança DTG60 Shimadzu® com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, aquecimento de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL.min^{-1} , cadinho de alumina e massa de amostra exatamente cerca de 2,5 mg.

2.5 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados são apresentados como valores médios.

Para fins comparativos das diferenças entre as médias das propriedades das nanofibras de celulose tratadas com diferentes teores de H_2SO_4 na etapa de hidrólise ácida, a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey de comparações múltiplas com nível de significância de 5% foram executados usando o *software* Statistica 7.0 (StatSoft Inc, Tulsa, Oklohoma, EUA).

3. Resultados e discussão

3.1 Aparência e concentração das suspensões de nanofibras

Para o isolamento das NCs da casca de fruta-de-lobo foi utilizado o tratamento químico, sendo que as alterações ocorridas no material foram perceptíveis a cada etapa do processo. Esse tratamento consiste na remoção da lignina da lamela média (região entre as fibras rica em lignina), separando dessa forma as fibras de celulose (ANDRADE-MAHECHA

et al., 2015). As etapas envolvidas no percorrer do processo foram detalhadas na Figura 3 sendo possível notar a mudança de coloração em cada estágio do tratamento, dos resíduos insolúveis e sobrenadantes a serem descartados. Durante o tratamento alcalino a cor do farelo de casca de fruta-de-lobo passou de marrom escura para caramelo após as lavagens. No primeiro branqueamento é possível averiguar a mudança gradual da cor caramelo para um branco amarelado que perdurou durante o segundo branqueamento e a hidrólise ácida.

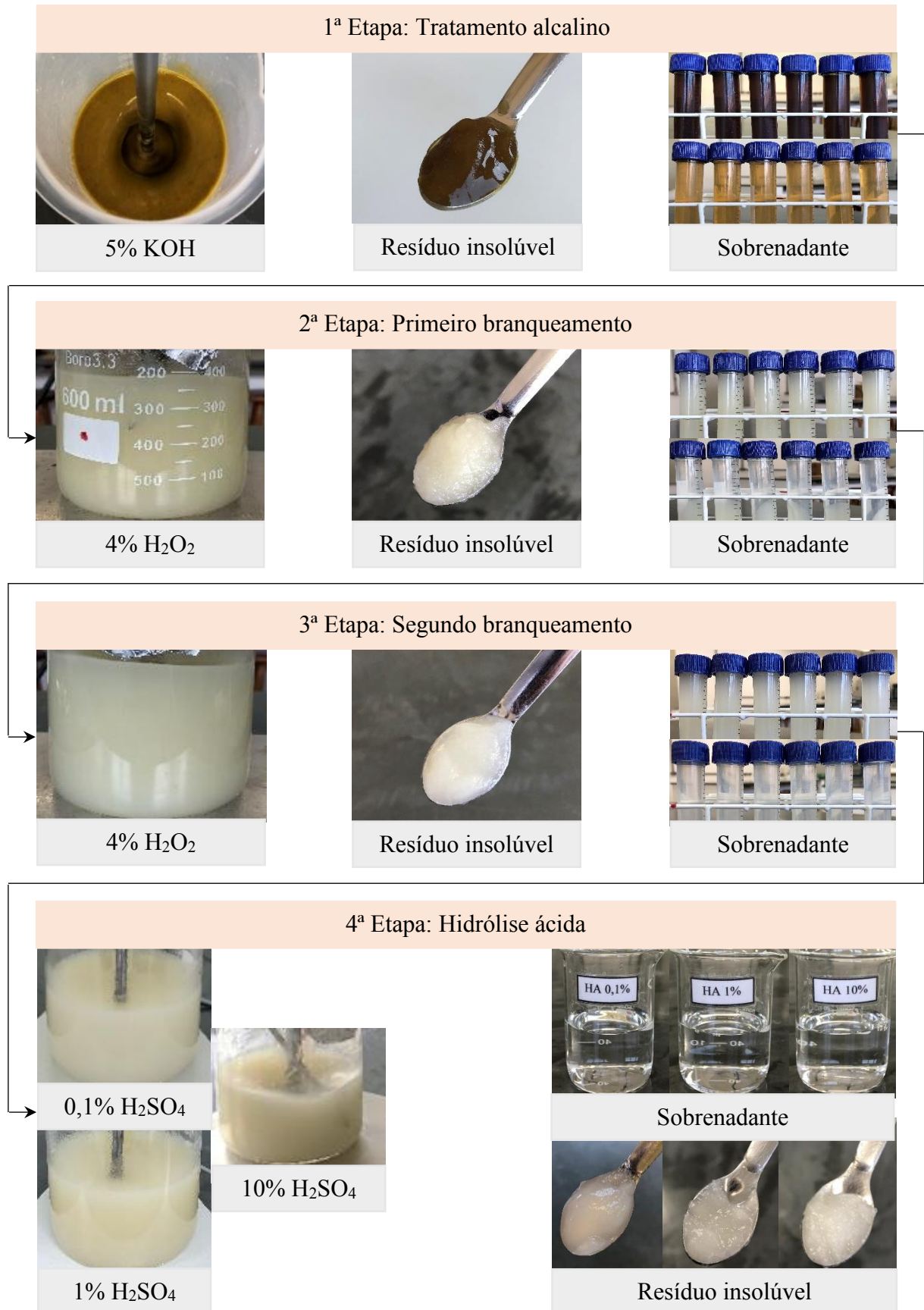
Segundo Vadivel et al. (2017), o tratamento alcalino causa alterações físicas na parede da fibra, o que facilita a penetração e difusão de reagentes na estrutura fibrilar. Além disso, essa etapa é responsável pela hidrólise e solubilização dos grânulos de amido, hemiceluloses, pectinas e proteínas (KHAWAS; DEKA, 2016). Ao realizar a imersão do material lignocelulósico em solução alcalina evidenciou-se o escurecimento da amostra, sendo esse fato atribuído principalmente à ionização de grupos fenólicos (compostos cromógenos) (VADIVEL et al., 2017).

Já os processos de branqueamento consistem na remoção da lignina e dos taninos responsáveis pela coloração marrom do farelo da casca (PELISSARI et al., 2014). A brusca mudança de cor observada nessas etapas de branqueamento, indica também a remoção de grupos cromógenos responsáveis pela cor marrom escura do material lignocelulósico inicial.

Observou-se que após as duas etapas de branqueamento a coloração permaneceu branco amarelado. Isso pode ter ocorrido devido a presença de metais no farelo da casca de fruta-de-lobo. De fato, a análise de cinzas revelou que o farelo possui $3,61\% \pm 0,01$ de resíduos inorgânicos em sua composição. De acordo com Andrade-Mahecha et al. (2015), o peróxido de hidrogênio como agente de branqueamento depende fortemente da concentração desses metais no material lignocelulósico, sendo que quanto menor a concentração dos metais, mais efetiva será a etapa de branqueamento. Além disso, a quelação de íons manganês pode causar a decomposição indesejável do peróxido de hidrogênio.

Ao final, os tratamentos realizados para obtenção das NCs resultaram em suspensões aquosas de nanopartículas cujas concentrações médias foram 0,70 g de nanofibras/100 g de suspensão, 0,79 g de nanofibras/100g de suspensão e 0,78 g de nanofibras/100 g de suspensão para hidrólise ácida com 0,1%, 1% e 10% de H_2SO_4 , respectivamente.

Figura 3 – Etapas envolvidas no tratamento químico para o isolamento de nanofibras de celulose de cascas de fruta-de-lobo.

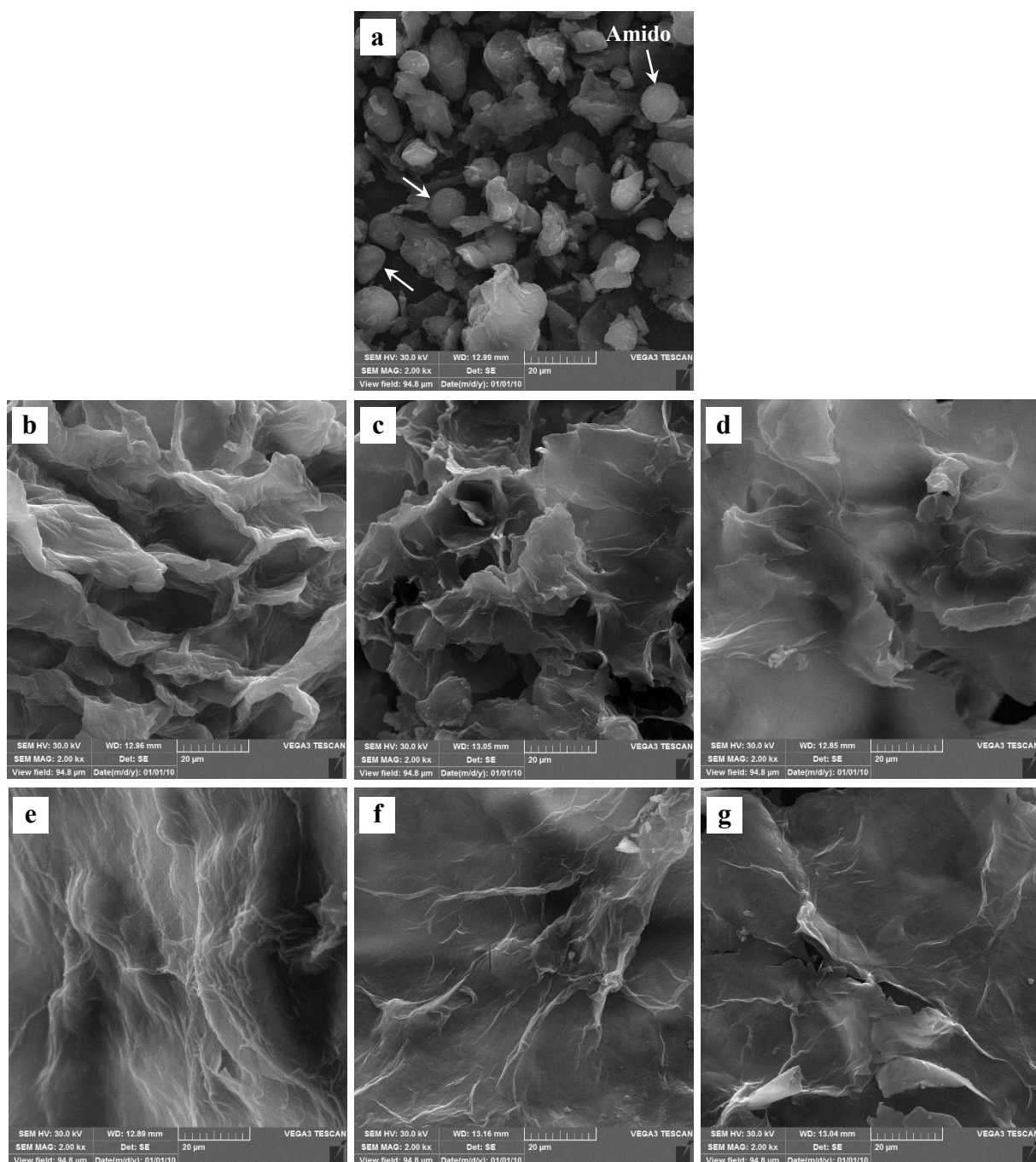


Fonte: Própria (2021).

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada tendo em vista as características do farelo da casca de fruta-de-lobo (fibra bruta) e sua modificação estrutural após cada etapa do tratamento químico (Figura 4).

Figura 4 – Microestruturas do (a) farelo da casca de fruta-de-lobo e das etapas envolvidas no tratamento químico para o isolamento das nanofibras de celulose: (b) tratamento alcalino, (c) primeiro branqueamento, (d) segundo branqueamento, (e) hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , (f) hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 e (g) hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4 (2000x, escala = 20 μm).



A micrografia do farelo exibiu alguns grânulos de amido ao redor do material fibroso (ver flecha - Figura 4a). Isto está em concordância com os trabalhos de Versino et al. (2015) e Leite et al. (2017), pois no processo de retirada da casca, parte da polpa ficou aderida, acarretando a presença dos grânulos no farelo.

O material fibroso por sua vez, apresentou superfície irregular. A irregularidade observada nas superfícies das fibras é uma característica importante no seu uso como material de reforço em filmes, uma vez que proporciona melhor ancoragem na matriz polimérica.

Ao longo das etapas do método químico (tratamento alcalino → primeiro branqueamento → segundo branqueamento → hidrólises ácidas 0,1; 1 e 10%), apresentadas na Figura 4b-g, respectivamente, verificaram-se algumas alterações morfológicas nas fibras. De modo geral é possível constatar a remoção parcial de materiais amorfos no decorrer das etapas, como pectina, hemicelulose e lignina, e desta forma a preservação do material celulósico.

Após o tratamento alcalino (Figura 4b) observou-se a desintegração da estrutura do farelo ocasionada pela remoção dos componentes na estrutura e a permanência das fibras celulósicas, embora estas ainda estejam envolvidas por materiais amorfos. Segundo Hernandez et al. (2018) a extração por tratamento alcalino visa remover lignina, hemicelulose e açúcares (glicose e xilose, os quais são os principais constituintes da hemicelulose). No entanto a remoção desses materiais não celulósicos é considerada resistente devido à associação entre xiloglucano e celulose ser forte. Portanto, para extrair de maneira mais eficaz é necessária mais de uma etapa de branqueamento.

A Figura 4c-d revelou fibras mais expostas após os processos de branqueamento devido a maior remoção de lignina ao redor das estruturas.

Após a etapa de hidrólise ácida (Figura 4e-g) as fibras estão mais separadas e evidentes, apresentando boa estrutura uniforme e uma superfície relativamente lisa em comparação com a fibra bruta. O devido controle sobre a morfologia de partículas na escala nano está compreendido na faixa de 1 e 1000 nm (GARNETT; KALLINTERI, 2006). Através do *software* ImageJ® os diâmetros foram medidos obtendo os valores de 158 nm, 124 nm e 93 nm para as nanofibras hidrolisadas com 0,1%, 1% e 10% de H₂SO₄, respectivamente, mostrando que o tratamento químico foi eficaz na obtenção de fibras de celulose em escala nanométrica. Os diâmetros das NCs isoladas foram superiores às dimensões de estruturas nanométricas de outras fontes vegetais, como nanofibras do bagaço de mandioca (4,5 – 12,3 nm) (TRAVALINI et al., 2019), bambu (5,3 – 10,9 nm) (SARAUBH et al., 2016), casca de banana (10,9 – 22,6 nm) (PELLISSARI et al., 2014) e polpa de beterraba (10 – 70 nm) (LI et al., 2014). Por outro lado, foram similares às nanofibras do bagaço de *Agave tequilana* (54 – 171

nm) (ROBLES-GARCÍA et al., 2018) e de tamanho inferior àquelas obtidas da polpa de *Macaranga hypoleuca* (340 nm) (SUTRISNO et al., 2020).

3.3 Determinação do diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão

As NCs obtidas por diferentes hidrólises ácidas (0,1; 1 e 10%) foram caracterizadas quanto ao diâmetro hidrodinâmico médio, índice de polidispersão e potencial zeta, sendo esses parâmetros indicativos de estabilidade das nanopartículas em suspensão. Os resultados estão dispostos na Tabela 1.

É importante notar que o diâmetro hidrodinâmico é o tamanho de uma esfera que se move da mesma maneira que o espalhador (neste caso, a nanofibra), sendo dependente da força iônica do meio dispersante e da estrutura superficial da nanopartícula. Uma baixa concentração iônica terá a camada de íons estendida ao redor da partícula, diminuindo a velocidade de difusão e aparentando um diâmetro hidrodinâmico maior, enquanto em altas concentrações a camada de íons será comprimida e a mesma partícula apresentará menor diâmetro hidrodinâmico. Além disso, quando a partícula não é esférica, seu movimento rotacional tem influência considerável nos valores obtidos (HOO et al., 2008).

Tabela 1 – Tamanho, índice de polidispersão e potencial zeta de nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas.

Amostra	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	Índice de polidispersão	Potencial zeta (mV)
NC 0.1	7358,0 ± 8,6 ^a	0,26 ± 0,01 ^a	-19,3 ± 0,1 ^a
NC 1	5738,5 ± 6,1 ^b	0,20 ± 0,02 ^b	-17,2 ± 0,4 ^b
NC 10	3692,7 ± 6,2 ^c	0,14 ± 0,02 ^c	-10,5 ± 0,3 ^c

Legenda: NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H₂SO₄, NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H₂SO₄, NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H₂SO₄.

^{a,b,c} Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

De acordo com os resultados expostos na Tabela 1, o diâmetro hidrodinâmico médio exibiu diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as nanopartículas. A amostra NC 0.1 apresentou maior tamanho (7358,0 nm) enquanto a NC 10 obteve o menor valor (3692,7 nm), indicando que a concentração de ácido sulfúrico utilizado na etapa de hidrólise ácida teve influência sobre essa propriedade, da mesma forma como foi observado previamente pela microscopia. De acordo com Tibolla et al. (2018), altas concentrações de ácido (1% e 10%)

promove a divisão dos filamentos de nanocelulose em tamanhos menores (comprimento e diâmetro), resultando em menor razão de aspecto. Quando a partícula não é esférica, como é o caso das NCs (comprimento maior que a espessura), o valor obtido é de uma esfera com o mesmo coeficiente de difusão translacional (HOO et al., 2008). Desta maneira, o resultado obtido do diâmetro hidrodinâmico médio leva em consideração a partícula como um todo (comprimento e diâmetro) e por isso estão em escala micrométrica (3 – 7 μm). As amostras apresentaram uma distribuição bimodal, comprovando uma das características das NCs que consiste na fácil aglomeração quando em solução aquosa. Por esse motivo, ainda que seja um método não destrutivo, a principal desvantagem nesta medição das nanopartículas é a rápida agregação em água (ESPINO et al., 2014).

O índice de polidispersão fornece informações sobre a homogeneidade e a uniformidade de distribuição do tamanho de partículas, assim, quanto maior o número de populações com diferentes tamanhos no sistema, maior é o índice de polidispersão e quando o valor for igual ou inferior a 0,3 indica a formação de sistemas monodispersos (NEMEN; LEMOS-SENNA, 2011; HERNANDEZ et al., 2018). Com base na Tabela 1, os resultados apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$), revelando que a concentração de ácido sulfúrico na etapa de hidrólise ácida teve relação com a homogeneidade e a largura da distribuição do tamanho das NCs. A amostra NC 10 obteve o menor valor de índice de polidispersão (0,14) e a amostra NC 0.1 o maior valor (0,26). Todas as nanopartículas são monodispersas, uma vez que obtiveram valores inferiores a 0,3, indicando uma estreita distribuição de tamanho. O pH da suspensão também é um fator que afeta a distribuição do tamanho de partículas. As suspensões de NCs obtidas do farelo de casca de fruta-de-lobo dispunham de pHs próximos a 7. Quanto menor for o pH da suspensão, maior será a atração entre as nanofibras devido as forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio existentes, podendo originar aglomerados de nanopartículas (HAO et al., 2018; VELÁSQUEZ-CASTILLO et al., 2020). A distribuição de tamanho de nanopartículas foi semelhante aos trabalhos de Hao et al. (2018) e Wei et al. (2014) para nanocristais de amido de batata cerosa e nanocristais de amido de milho ceroso, respectivamente.

3.4 Potencial zeta

O potencial zeta é um parâmetro importante para avaliar a estabilidade das suspensões de nanoestruturas, indicando o grau de repulsão entre as partículas adjacentes e com carga similar em uma dispersão (PELLISSARI et al., 2014). Nos processos de obtenção de

nanofibras é interessante maximizar as forças repulsivas entre elas, ou seja, obter suspensões com alto potencial zeta em valor absoluto. Desta forma evitam-se interações que possam levar à formação de agregados (baixo potencial zeta), o que poderia afetar negativamente a capacidade de reforço das nanofibras na matriz polimérica (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015). De acordo com Pelissari et al. (2014), a repulsão eletrostática de nanofibras em suspensão pode ser gerada pela hidrólise com ácido sulfúrico devido à introdução de grupos sulfato na superfície delas. Nanopartículas com potencial zeta inferior a +30 mV ou superior a -30 mV podem não permanecer fisicamente estáveis, pois as cargas não são repulsivas o suficiente para manter as partículas separadas, resultando na formação de agregados (SANCHEZ-DOMINGUES et al., 2016).

Os resultados obtidos (Tabela 1) revelam a existência de cargas negativas nas suspensões. Ao avaliar o efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a propriedade potencial zeta, verificou-se que as NCs tratadas com alta concentração (10% de H_2SO_4) apresentaram carga superficial negativa mais baixa (-10,5 mV) em comparação com as NCs tratadas com concentrações mais baixas desse ácido (19,3 e 17,2 mV para 0,1% e 1% de H_2SO_4 , respectivamente). A menor carga superficial negativa da amostra NC 10 deve-se a maior quantidade de grupos H^+ livres disponíveis no meio, o que ocasiona a redução da carga negativa geral da superfície da nanofibra (TIBOLLA et al., 2018). Assim, a concentração de ácido influenciou de forma significativa esta propriedade ($p < 0,05$), quanto menor a concentração de ácido sulfúrico, a suspensão coloidal pode ter maior estabilidade física, com menor agregação. Por fim, cabe ressaltar que as forças repulsivas são apenas um dos fatores que influenciam a estabilidade de agregação das nanopartículas, havendo também outros fatores, como os impedimentos estéricos, por exemplo.

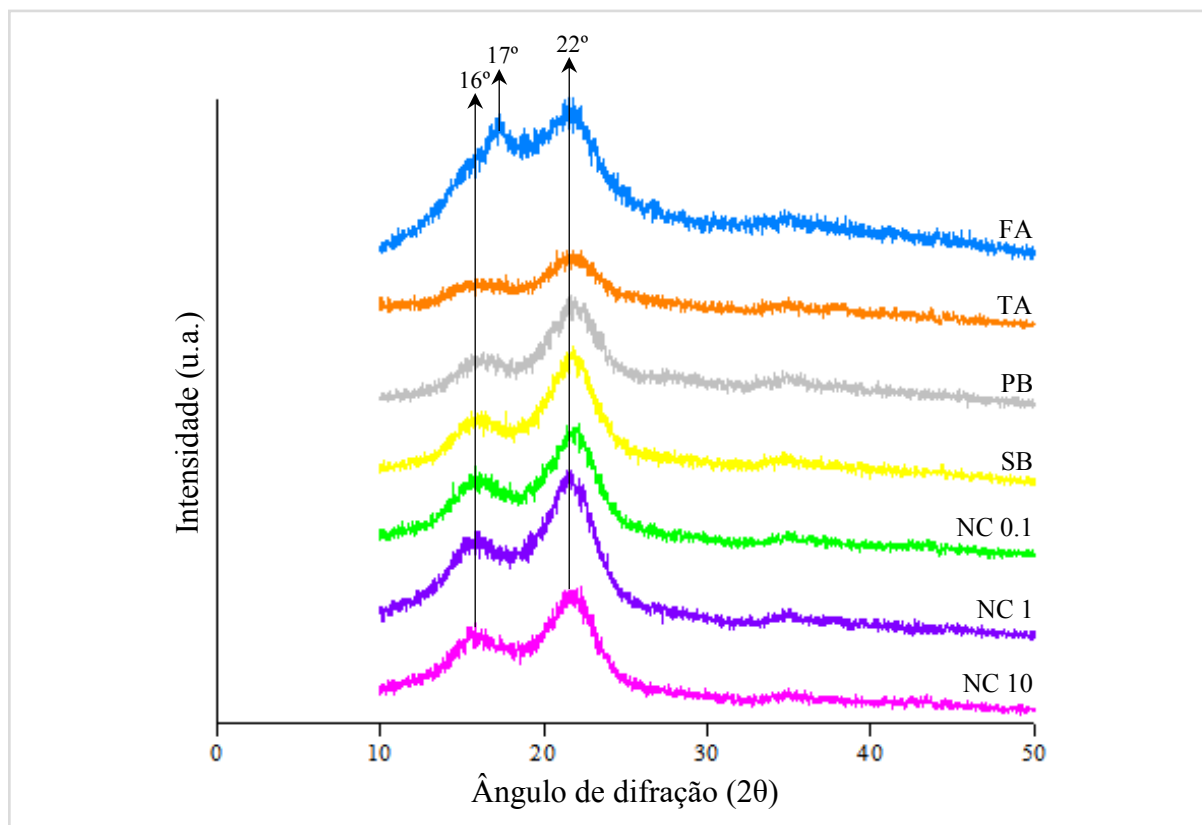
3.5 Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX buscou investigar o efeito das diferentes concentrações de H_2SO_4 na natureza cristalina das NCs. A Figura 5 mostra os padrões de DRX para a fibra bruta da casca de fruta-de-lobo, as etapas do tratamento químico e as NCs obtidas após hidrólise ácida.

A celulose contém estrutura parcialmente cristalina e amorfa resultante da presença da cadeia glicosídica, que é mantida intimamente pela ligação H mútua na região cristalina enquanto a ausência dessa ligação H ocorre na região amorfa (SAURABH et al., 2016). Conforme o percorrer das etapas do tratamento químico, picos de difração mais nítidos foram observados em $2\theta = 16^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$ (Figura 5), típicos de celulose I (KHAWAS; DEKA, 2016).

Esses picos apresentaram-se mais acentuados nas nanopartículas, indicando que a integridade do cristal das fibras foi mantida durante o tratamento. O grau de cristalinidade na estrutura das fibras pode ser identificado através da nitidez do pico de difração. Quanto mais nítido o pico de difração, maior o grau de cristalinidade das fibras (ILYAS et al., 2018).

Figura 5 – Padrão de difração de raio X do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.



Legenda: FA - farelo da casca de fruta-de-lobo, TA - tratamento alcalino, PB - primeiro branqueamento, SB - segundo branqueamento, NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 , NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4 .

O índice de cristalinidade (I_c) do farelo da casca da lobeira foi 5%, ou seja, sua porção amorfa é 95% de sua composição. A Tabela 2 apresenta os índices de cristalinidades para cada etapa do tratamento químico e as nanopartículas.

O tratamento químico afetou significativamente o grau de cristalinidade das amostras. Após o tratamento alcalino (TA) há uma contribuição amorfa substancial (91,3%), pois ainda se encontra presente na composição uma porção relevante de lignina e hemicelulose.

Após as etapas de branqueamento tem-se um aumento considerável no grau de cristalinidade das amostras (21,2% e 49,7% para PB e SB, respectivamente) com consequente redução do conteúdo amorfo, em comparação ao I_c do farelo. Essa tendência persiste após a

etapa de hidrólise ácida, entretanto, os resultados apontam que quanto maior a concentração de ácido sulfúrico, menor foi o I_c das amostras (87,5%, 71,6% e 69,1% para NC 0.1, NC 1 e NC 10, respectivamente). De acordo com Tibolla et al. (2018), uma maior concentração de ácido facilita a remoção de compostos amorfos, que consequentemente aumentaria o I_c . No entanto, altas concentrações de ácido podem acarretar desorganização dos arranjos cristalinos da celulose, culminando em menor I_c (LIU; HU, 2008; TAO et al., 2019). Foi o que ocorreu no presente estudo, o tratamento mais drástico (10% de H_2SO_4) promoveu a destruição da estrutura cristalina original, alterando a estrutura da celulose e convertendo parte do tipo I para o tipo II, reduzindo assim, a cristalinidade das nanofibras (LIU; HU, 2008).

Tabela 2 – Índice de cristalinidade (I_c) do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.

Amostra	I_c (%)	Amorfo (%)
TA	8,7	91,3
PB	21,2	78,8
SB	49,7	50,3
NC 0.1	87,5	12,5
NC 1	71,6	28,4
NC 10	69,1	30,9

Legenda: FA - farelo da casca de fruta-de-lobo, TA - tratamento alcalino, PB - primeiro branqueamento, SB - segundo branqueamento, NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 , NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4 .

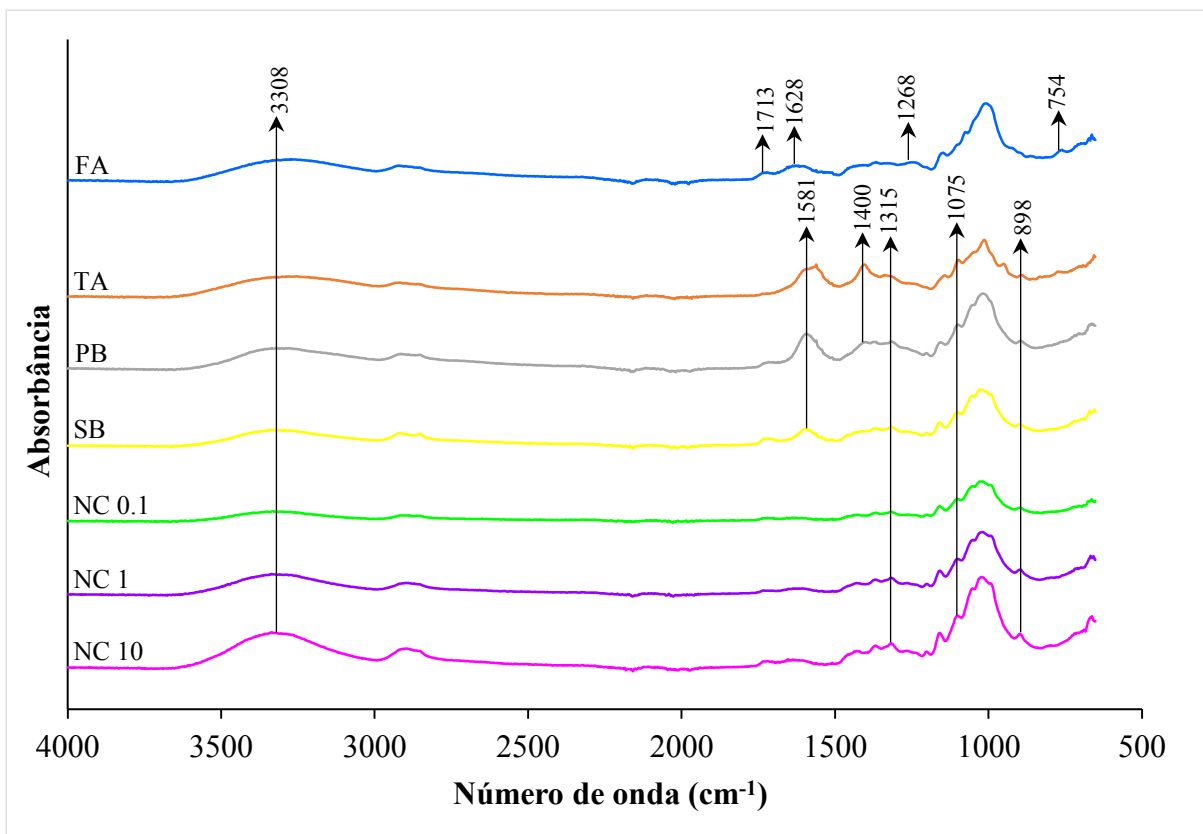
Alguns trabalhos reportados na literatura reportam o I_c de nanopartículas produzidas a partir de: folhas de abacaxi 54% (CHERIAN et al., 2010b), sisal 78%, curauá 87%, bambu 87%, eucalipto 89% (BRITO et al., 2012), cascas de soja 73,5% (NETO et al., 2013) e algodão 90% (MORAIS et al. 2013). Dessa maneira, pode-se alegar que há influência no valor de cristalinidade das nanofibras em relação ao tipo de planta, o processo de purificação e concentração do ácido usado na etapa de hidrólise. Maior cristalinidade nas fibras tratadas quimicamente está inter-relacionada com maior resistência à tração das fibras. Portanto, os nanocompósitos podem ter suas propriedades mecânicas melhoradas com o uso dessas fibras tratadas quimicamente (ILYAS et al., 2018).

3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica do FTIR foi usada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. A Figura 6 apresenta os espectros da fibra bruta, a mudança da composição e estrutura

das fibras ao longo das etapas do processo químico para purificação e as NCs obtidas após hidrólise ácida.

Figura 6 – Espectros de FTIR do farelo da casca de fruta-de-lobo, das etapas do tratamento químico e nanofibras de celulose.



Legenda: FA - farelo da casca de fruta-do-lobo, TA - tratamento alcalino, PB - primeiro branqueamento, SB - segundo branqueamento, NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 , NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4 .

As amostras das etapas do tratamento químico apresentaram padrões espectrais semelhantes. A ampla faixa de absorção na região de 3650 a 3000 cm^{-1} foi atribuída aos grupos hidroxilas ($-OH$) encontrados nos componentes, na qual retrata a tendência hidrofílica de todas as amostras. A banda obtida em 3308 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento $-OH$ associada às ligações intramoleculares de hidrogênio na celulose II (PELISSARI et al., 2014). Verifica-se que o tratamento com hidrólise ácida 10% obteve uma banda mais acentuada, e a intensificação dessa banda, segundo Leite et al. (2017) consiste na eliminação das frações de lignina e a produção de NCs altamente cristalinas. Já Hernandez et al. (2018) sugerem que a intensificação dessa banda está relacionada com a eliminação dos componentes amorfos, aumentando as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

A região no espectro de 2911–2840 cm^{-1} corresponde aos alongamentos da ligação C–H e são típicos de hemicelulose e celulose (LEITE et al., 2017). A banda 1713 cm^{-1} presente no espectro do farelo da casca, desaparece após o tratamento alcalino (TA). Esse fenômeno está associado com a separação da hemicelulose das fibras da fruta-de-lobo, sendo relacionado às ligações C=O de grupos cetônicos não conjugados (SAURABH et al., 2016). Já Andrade-Mahecha et al. (2015) associa aos grupos carbonila presentes nos ácidos urônicos ou nos grupos acetil ligados a hemicelulose, e atribui à ligação éster de grupos carboxílicos dos ácidos ferúlicos e p-cumárico da lignina.

A banda 1581 cm^{-1} indica absorção de água e a existência do grupo C=C dos anéis aromáticos da lignina (HERNANDEZ et al., 2018). A diminuição da intensidade da banda após o segundo branqueamento (SB) e as hidrólises ácidas deve-se à remoção da lignina. A região de 1400–1300 cm^{-1} é atribuída aos grupos C–H de celulose e foi mais intensa nas etapas do tratamento em comparação ao farelo devido a remoção da lignina aumentar o conteúdo cristalino (TIBOLLA et al., 2014).

De acordo com Pelissari et al. (2014), as bandas encontradas no espectro do farelo em 1268 e 754 cm^{-1} são referentes às vibrações do anel guaiacil com alongamento C=O e deformação C–H, respectivamente. Comparando com as nanopartículas, verifica-se que essas bandas mencionadas desaparecem, significando que os compostos não celulósicos que compreendem a maior fração de lignina foram removidos após tratamento alcalino quando observamos o espectro de 1268 cm^{-1} e após as etapas de branqueamento, evidenciado no pico em 754 cm^{-1} .

O aparecimento da banda em 1075 cm^{-1} a partir da etapa de tratamento alcalino (TA) é resultante da presença de ligações C–O de xilanos associados à hemicelulose, que estão fortemente ligados à celulose, pois são capazes de se associar entre as fibrilas de celulose, como as ligações intermoleculares da própria celulose (HERNANDEZ et al., 2018). De acordo com Tibolla et al. (2014) a região de espectro 1075 cm^{-1} sugere a transição da celulose I para a celulose II, devido às alterações nas ligações de hidrogênio. A banda proeminente em 1015 cm^{-1} evidencia uma vibração do anel da piranose C–O–C indicando um maior teor de celulose (NAGARAJAN et al., 2019). Essa banda está relacionada às frações de xiloglucanos associadas às hemiceluloses não hidrolisadas fortemente ligadas às microfibrilas de celulose (KHAWAS; DEKA, 2016).

A banda 898 cm^{-1} presente nas amostras de nanofibras pertencem à estrutura de celulose e está associada a deformação glicosídica de C–H, com uma contribuição da vibração do anel pela flexão de O–H. Esses atributos comprovam a presença de ligações β -glicosídicas

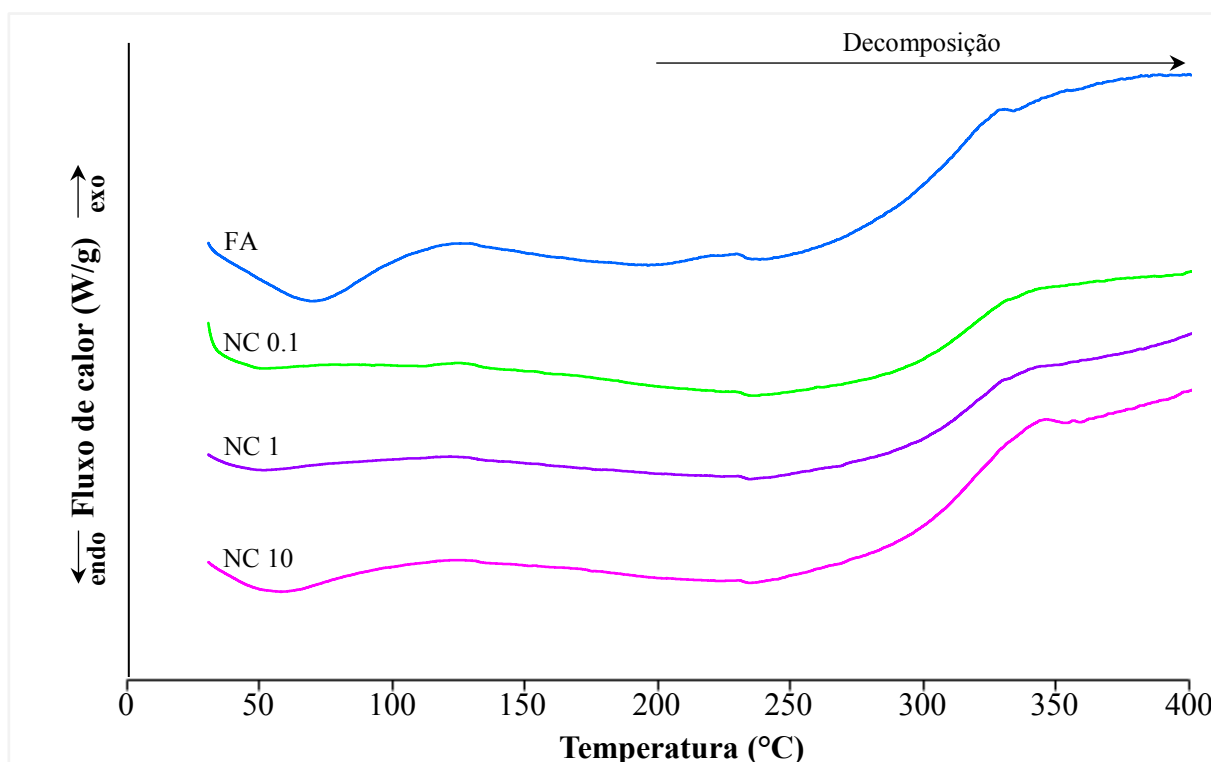
entre as unidades de anidroglicose na celulose (PELISSARI et al., 2014; SARAUBH et al., 2016).

Todas as nanofibras obtidas apresentaram características semelhantes quando comparadas ao farelo da casca da fruta-de-lobo. Esse resultado demonstra que as identidades químicas e os grupos funcionais das nanopartículas foram mantidas, indicando que não houve nenhuma outra reação química colateral.

3.7 Análise térmica

As amostras foram analisadas termicamente para fins comparativos das características de degradação das fibras tratadas e não tratada. A Figura 7 contém as curvas de DSC de aquecimento para farelo de casca de fruta-de-lobo e NCs. A estabilidade térmica em todas as amostras é próxima a 145 °C, temperatura a partir da qual inicia-se o processo de decomposição.

Figura 7 – Curvas DSC do farelo da casca de fruta-de-lobo e das nanofibras de celulose.



Legenda: FA - farelo da casca de fruta-de-lobo, NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 , NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4

As amostras apresentaram evolução de calor semelhantes dentro da faixa analisada, conforme visualizado nas curvas DSC (Figura 7). Geralmente, a decomposição térmica das fibras é dividida em fases. Inicialmente ocorre a evaporação do teor de umidade nas fibras (entre 45 – 123 °C), em seguida, a decomposição dos componentes lignocelulósicos. A hemicelulose consiste em vários sacarídeos (xilose, manose, glicose, galactose, etc.) dispostos em uma estrutura amorfa aleatória rica em ramos. Estes sacarídeos são facilmente removidos da haste principal e degradam-se em voláteis (CO, CO₂ e algum hidrocarboneto, etc.), que evoluem em baixas temperaturas (degradação entre 220 °C – 315 °C). A celulose compreende polímeros de glicose longos sem ramificações, que constituem uma estrutura forte e ordenada de alta estabilidade térmica (degradação entre 315 – 400 °C). A lignina possui em abundância anéis aromáticos, exibe vários ramos e a atividade das ligações químicas abrange uma faixa de temperatura extremamente ampla, de modo que a lignina se degrada em temperaturas acima de 500 – 900 °C (YANG et al., 2007; ISHAK et al., 2012; PELISSARI et al., 2014; ILYAS et al., 2018). Infelizmente não foi possível determinar a decomposição da lignina devido à limitação da faixa de operação do sistema de aquecimento do DSC.

A Figura 8 contém as curvas de TG e DTG das amostras. À medida que as fibras são aquecidas, houve redução no peso do material inicial.

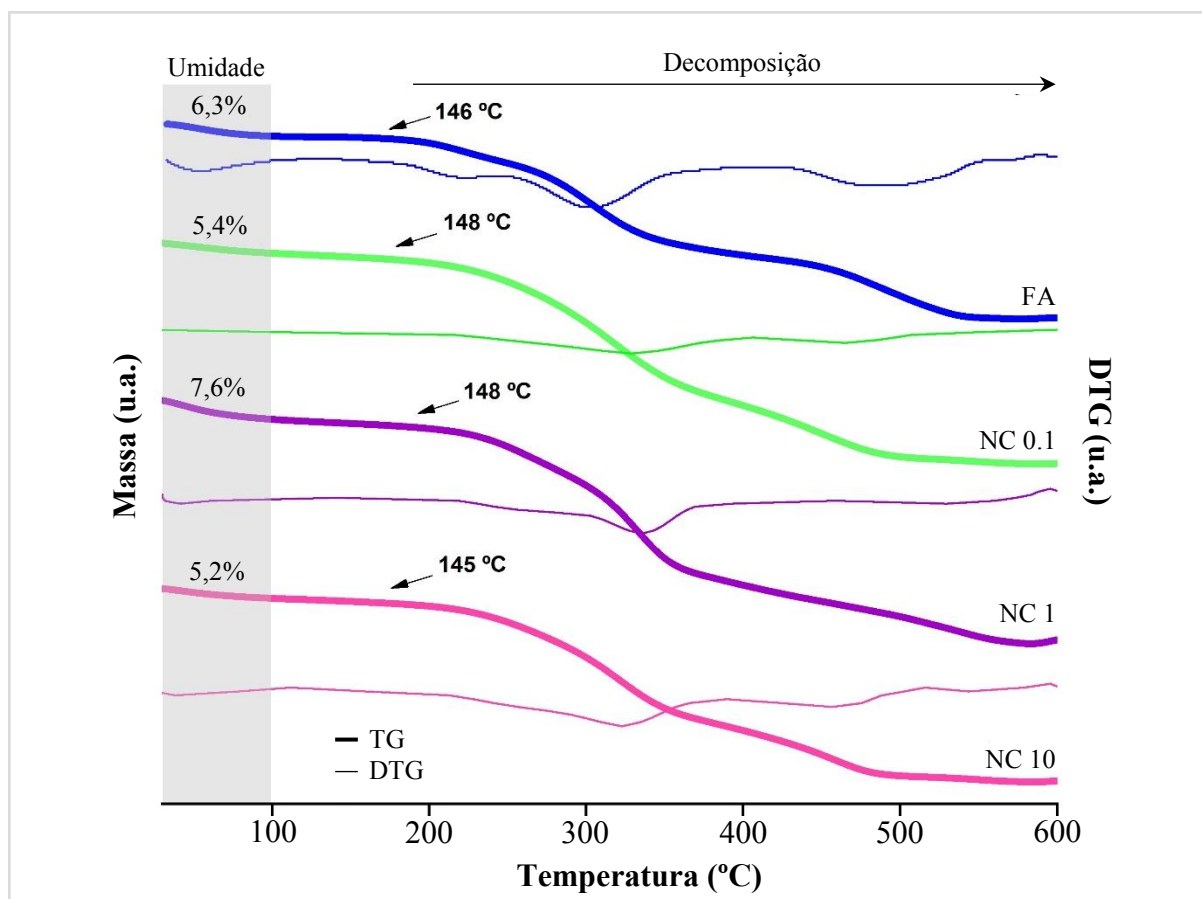
Na variação de temperatura de 30 a 100 °C há um amplo evento endotérmico correspondente à perda de umidade das amostras. A liberação da água absorvida na fibra transcorre, com perda de massa de aproximadamente 6,3, 5,4, 7,6 e 5,2% para FA, NC 0.1, NC 1 e NC 10, respectivamente (Figura 8). Isso se deve à perda de água e à extração de compostos voláteis (ISHAK et al., 2012). Ao realizar um comparativo entre as amostras, observou-se que a evaporação da umidade do farelo da casca de fruta-de-lobo (fibra bruta) ocorreu primeiramente do que as fibras tratadas (NC 0.1, 1 e 10). O maior teor de umidade presente no farelo resultou em maior perda de massa em comparação com as fibras tratadas.

Na região de 200 a 300 °C, a hemicelulose foi despolimerizada e as ligações glicosídicas da celulose rompidas (PELISSARI et al. 2014). O amplo pico na região de 200 a 400 °C refere-se à degradação da celulose. Esses resultados estão em concordância com os dados obtidos por DSC.

O resultado mostra que a fibra tratada com a concentração de H₂SO₄ mais alta (10%) começou a se degradar mais rapidamente ($T_{\text{onset}} = 145$ °C) do que as demais submetidas ao tratamento químico (NC 0.1 e NC 1) e a fibra não tratada (FA). Isso pode ser atribuído ao resíduo de ácido sulfúrico presente no interior da fibra, fazendo com que a temperatura de degradação da NC 10 seja menor. A menor temperatura se refere à degradação da região amorfa

altamente sulfatada, enquanto a temperatura mais alta corresponde à degradação do interior do cristal não sulfatado (PAKUTSAH; AHT-ONG, 2020). Embora as fibras tenham sido neutralizadas para pH 7,0 durante o processo de diluição, ainda podem estar presentes resíduos de ácido sulfúrico, o que pode reduzir a estabilidade térmica das nanofibras (ILYAS et al., 2018). O fenômeno de degradação térmica da celulose foi iniciado a uma temperatura de aproximadamente 200 °C. Desta maneira, há um indicativo de que o tratamento químico reduziu efetivamente a longa cadeia de microfibras à dimensão nanométrica, hidrolisando a região amorfa. Desta forma, as NCs podem ser convenientemente usadas como material de reforço em polímeros por métodos de processamento com temperatura inferior a 145 °C.

Figura 8 – Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do farelo da casca de fruta-de-lobo e das nanofibras de celulose.



Legenda: FA - farelo da casca de fruta-de-lobo, NC 0.1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H_2SO_4 , NC 1 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H_2SO_4 , NC 10 - nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H_2SO_4 .

4. Conclusão

O tratamento químico realizado no farelo de casca de lobeira foi efetivo na remoção de compostos amorfos, proporcionando a purificação da celulose. O tratamento alcalino, as duas etapas de branqueamento e hidrólise ácida com diferentes concentrações (0,1, 1 e 10% de H_2SO_4) produziram fibras de celulose em escala nanométrica com propriedades diferentes. Os resultados do MEV revelaram que as fibras sofreram alterações morfológicas ao longo das etapas do tratamento químico confirmando a presença de fibras de celulose em todas as amostras tratadas. Os espectros de FTIR atestaram que os tratamentos efetivamente removeram a maior parte da hemicelulose e lignina. O índice de cristalinidade das nanopartículas obtidas foram 87,5%, 71,6% e 69,1% para hidrólise ácida 0,1%, 1% e 10%, respectivamente. O tratamento químico favoreceu a hidrólise dos componentes amorfos, entretanto a alta concentração de ácido sulfúrico (10%) pode ter acarretado danos aos cristais de celulose, ocasionando a redução no I_c conforme o aumento da concentração de ácido. A análise de potencial zeta revelou a existência de cargas negativas nas suspensões e evidenciou que quanto menor a concentração de ácido sulfúrico, maior estabilidade potencial da suspensão coloidal, maximizando as forças repulsivas entre as nanopartículas e prevenindo sua agregação. A produção das nanofibras de celulose exibiu um aprimoramento das propriedades térmicas, tornando-as adequadas como materiais de reforço em biopolímeros. As contribuições das nanopartículas sobre as propriedades de filmes biodegradáveis ainda precisam ser avaliadas, portanto é necessário um estudo para investigar o potencial reforço que essas nanofibras promovem nos compósitos.

Portanto, nanofibras de celulose foram extraídas com sucesso da casca de fruta-de-lobo através de tratamento químico. Desta maneira, a casca de fruta-de-lobo pode ser usada para produzir nanofibras de celulose, podendo por sua vez ser aplicada como agentes de reforço em compósitos. A produção de filmes biodegradáveis mostra-se uma alternativa interessante para a recuperação deste resíduo (casca de fruta-de-lobo), oferecendo vantagens em termos de sustentabilidade, além de possibilitar o desenvolvimento de polímeros com menor custo e melhores propriedades mecânicas.

5. Referências

AMNUAYCHEEWA, P.; HENGARONPRASAN, R.; RATTANAPORN, K.; KIRDPONPATTARA, S.; CHEENKACHORN, K.; SRIARIYANUN, M. Enhancing

enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 247–254, 2016.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; PELISSARI, F. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 406–415, 2015.

ASSAWAMONGKHOLSIRI, T.; REUNGSANG, A.; PATTRA, S. Effect of acid, heat and combined acid-heat pretreatments of anaerobic sludge on hydrogen production by anaerobic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6146–6153, 2013.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications, **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154–169, 2013.

BRITO, B. S. L.; PEREIRA, F. V.; PUTAUX, J. L.; JEAN, B. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. **Cellulose**, v. 19(5), p. 1527–1536, 2012.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81(3), p. 720–725, 2010b.

CHOWDHURY, M. N. K.; BEG, M. D. H.; KHAN, M. K.; MINA, M. F. Modification of oil palm empty fruit bunch fibers by nanoparticle impregnation and alkali treatment. **Cellulose**, v. 20, p. 1477–1490, 2013.

COSERI, S. Cellulose: To depolymerize ... or not to? **Biotechnology Advances**, v. 35, p. 251–266, 2017.

DU, H.; LIU, W.; ZHANG, M.; SI, C.; ZHANG, X.; LI, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nano fibrils based hydrogels for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 209, p. 130–144, 2019.

ESPINO, E.; CAKIR, M.; DOMENEK, S.; ROMÁN-GUTIÉRREZ, A. D.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 552–559, 2014.

GARNETT, M. C.; KALLINTERI, P. Nanomedicines and nanotoxicology: some physiological principles. **Occupational Medicine**, v. 56(5), p. 307–311, 2006.

HAN, J. Q.; ZHOU, C. J.; FRENCH, A. D.; HAN, G. P.; WU, Q. L. Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 773–781, 2013.

HAO, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; GAO, Q. Preparation of starch nanocrystals through enzymatic pretreatment from waxy potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 171–177, 2018.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Bioresource Technology Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310–318, 2018.

HE, W.; JIANG, X.C.; SUN, F.W.; XU, X.W. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from *Phyllostachys nidularia* Munro via a combination of acid treatment and ultrasonication. **Bioresources**, v. 9, p. 6876–6887, 2014.

HERNANDEZ, C. C.; FERREIRA, F. F.; ROSA, D. S. X-ray powder diffraction and other analyses of cellulose nanocrystals obtained from corn straw by chemical treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 39–44, 2018.

HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 89–96, 2008.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S. Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre. **Bioresources**, v. 12, p. 8734–8754, 2017.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 1038–1051, 2018.

ISHAK, M. R.; SAPUAN, S. M.; LEMAN, Z.; RAHMAN, M. Z. A.; ANWAR, U. M. K. Characterization of sugar palm (*Arenga pinnata*) fibres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109(2), p. 981–989, 2012.

JONOOBI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y.; DAVOODI, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review, **Cellulose**, v. 22, p. 935–969, 2015.

KATHIRSELVAM, M.; KUMARAVEL, A.; ARTHANARIESWARAN, V. P.; SARAVANAKUMAR, S. S. Isolation and characterization of cellulose fibers from *Thespesia populnea* barks: A study on physicochemical and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019.

KHAWAS, P.; DEKA, S. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 608–616, 2016.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 62–70, 2017.

LI, M.; WANG, L.; LI, D.; CHENG, Y.-L.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 136–143, 2014.

LIEW, L. N.; SHI, J.; LI, Y. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8828–8834, 2011.

LIM, W. S.; KIM, J. Y.; KIM, H. Y.; CHOI, J. W.; CHOI, I. G.; LEE, J. W. Structural properties of pretreated biomass from different acid pretreatments and their effects on simultaneous saccharification and ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 214–219, 2013.

LIU, Y.; HU, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. **Fibers and Polymers**, v. 9, p. 735–739, 2008.

LÓPEZ GONZÁLEZ, L. M.; VERVAEREN, H.; PEREDA REYES, I.; DUMOULIN, A.; ROMERO ROMERO, O.; DEWULF, J. Thermo-chemical pre-treatment to solubilize and improve anaerobic biodegradability of press mud. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 250–257, 2013.

NAGARAJAN, K. J.; BALAJI, A. N.; RAMANUJAM, N. R. Extraction of cellulose nanofibers from *cocos nucifera* var *aurantiaca* peduncle by ball milling combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 212, p. 312–322, 2019.

NEMEN, D.; LEMOS-SENNA, E. Preparação e caracterização de suspensões coloidais de nanocarreadores lipídicos contendo resveratrol destinados à administração cutânea. **Química Nova**, v. 34, p. 408–413, 2011.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

MONLAU, F.; LATRILLE, E.; DA COSTA, A. C.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment. **Applied Energy**, v. 102, p. 1105–1113, 2013.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; DE SOUZA FILHO, M. DE SÁ M.; NASCIMENTO, L. D.; DO NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 229–235, 2013.

PAKHARENKO, V.; SAMENI, J.; KONAR, S.; PERVAIZ, M.; YANG, W.; TJONG, J.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Cellulose nanofiber thin-films as transparent and durable flexible substrates for electronic devices. **Materials & Design**, v. 197, 2021.

PAKUTSAH, K.; AHT-ONG, D. Facile isolation of cellulose nanofibers from water hyacinth using water-based mechanical defibrillation: Insights into morphological, physical, and rheological properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 64–76, 2020.

PELLERA, F.-M.; GIDARAKOS, E. Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. **Waste Management**, v. 71, p. 689–703, 2018.

- PELLERA, F. M.; GIDARAKOS, E. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4(3), p. 3217–3229, 2016.
- PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, v. 21, p. 417–32, 2014.
- PRATES, M. F. O.; REIS, R. C.; DEVILLA, I. A.; FARIA, R. Q.; LIMA JUNIOR, A. F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 14, 2012.
- RIDZUAN, M. J. M.; ABDUL MAJID, M. S.; AFENDI, M.; AQMARIAH KANAFIAH, S. N.; ZAHRI, J. M.; GIBSON, A. G. Characterisation of natural cellulosic fibre from *Pennisetum purpureum* stem as potential reinforcement of polymer composites. *Materials & Design*, v. 89, p. 839–847, 2016.
- ROBLES-GARCÍA, M. Á.; DEL-TORO-SÁNCHEZ, C. L.; MÁRQUEZ-RÍOS, E.; BARRERA-RODRÍGUEZ, A.; AGUILAR, J.; AGUILAR, J. A.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F. Nanofibers of cellulose bagasse from *Agave tequilana* Weber var. *azul* by electrospinning: preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, p. 69–74, 2018.
- SANCHÉZ-DOMINGUES, M.; RODRÍGUEZ-ABREU, C. Meeting point for scientists and technologists. *Nanocolloids*, p. 514, 2016.
- SAMBUSITI, C.; MONLAU, F.; FICARA, E.; CARRÈRE, H.; MALPEI, F. A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*, v. 104, p. 62–70, 2013.
- SAURABH, C. K.; MUSTAPHA, A.; MASRI, M. M.; OWOLABI, A. F.; SYAKIR, M. I.; DUNGANI, R.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from *Gigantochloa scortechinii* as a Reinforcement Material. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, p. 1–8, 2016.
- SCORDIA, D.; COSENTINO, S.L.; LEE, J.W.; JEFFRIES, T.W. Dilute oxalic acid pretreatment for biorefining giant reed (*Arundo donax* L.). *Biomass Bioenergy*, v. 35, p. 3018–3024, 2011.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, p. 786–794, 1959.
- SOOFI, M.; ALIZADEH, A.; HAMISHEHKAR, H.; ALMASI, H.; ROUFEGARINEJAD, L. Preparation of nanobiocomposite film based on lemon waste containing cellulose nanofiber and savory essential oil: A new biodegradable active packaging system. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 169, p. 352–361, 2021.
- SONG, Z.; LIU, X.; YAN, Z.; YUAN, Y.; LIAO, Y. Comparison of Seven Chemical Pretreatments of Corn Straw for Improving Methane Yield by Anaerobic Digestion. *PLoS ONE*, v. 9, 2014.

SUTRISNO, E.; TANPICHAI, S.; PHIRIYAWIRUT, M.; CHUANGCHOTE, S. Investigation of cellulose nanofibers (CNFs) from *Macaranga hypoleuca* pulp in chemical treatment phase. **Materials Today: Proceedings**, v. 23, p. 674–680, 2020.

TAO, P.; ZHANG, Y.; WUA, Z.; LIAO, X.; NIE, S. Enzymatic pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from bagasse pulp: Transition of cellulose crystal structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 214, p. 1–7, 2019.

THEIVASANTHI, T.; ANNE CHRISTMA, F. L.; TOYIN, A. J.; GOPINATH, S. C. B.; RAVICHANDRAN, R. Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 832–836, 2018.

TIAN, Y.; ZHANG, H.; MI, X.; WANG, L.; ZHANG, L.; AI, Y. Research on anaerobic digestion of corn stover enhanced by dilute acid pretreatment: mechanism study and potential utilization in practical application. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, 2016.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MARTINS, J. T.; LANZONI, E. M.; VICENTE, A. A.; MENEGALLI, F. C.; CUNHA, R. L. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 169–179, 2019.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENAGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, p. 1311–1318, 2014.

TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

VADIVEL, V.; MONCALVO, A.; DORDONI, R.; SPIGNO, G. Effects of an acid/alkaline treatment on the release of antioxidants and cellulose from different agro-food wastes. **Waste Management**, v. 64, p. 305–314, 2017.

VELÁSQUEZ-CASTILLO, L. E. V.; LEITE, M. A.; DITCHFIELD, C.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MORAES, I. C. F. Quinoa starch nanocrystals production by acid hydrolysis: Kinetics and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 93–101, 2020.

VERSINO, F.; LÓPEZ, O. V.; GARCÍA, M. A. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 79–89, 2015.

WEI, B.; HU, X.; LI, H.; WU, C.; XU, X.; JIN, Z.; TIAN, Y. Effect of pHs on dispersity of maize starch nanocrystals in aqueous medium. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 369–373, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86(12–13), p. 1781–1788, 2007.

YUE, Y.Y.; HAN, J.Q.; HAN, G.P.; ZHANG, Q.G.; FRENCH, A.D.; WU, Q.L. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification: morphology, crystallinity and percentage estimation. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 438–447, 2015.

ZHU, J.Y.; SABO, R.; LUO, X.L. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**. v. 13, p. 1339–1344, 2011.

CAPÍTULO 3 – NANOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE FRUTA-DE-LOBO REFORÇADO COM NANOFIBRAS DE CELULOSE ISOLADAS DE CASCAS DE FRUTA-DE-LOBO

Resumo

Nanofibras de celulose (NCs) foram isoladas de casca de fruta-de-lobo por hidrólise ácida, com diferentes concentrações de ácido (0,1%, 1% e 10% v/v). Filmes à base de amido de fruta-de-lobo incorporados de NCs (5% p/p) como agente de reforço foram produzidos pelo método de *casting* e os efeitos da adição dessas nanopartículas nas propriedades dos nanocompósitos resultantes foram investigados. As NCs se apresentaram homogeneamente dispersas na matriz de amido. A presença das nanopartículas melhorou a estabilidade térmica dos filmes, devido às fortes interações intermoleculares que ocorrem entre o amido e a celulose. Os nanocompósitos produzidos exibiram aumento significativo na resistência à tração, módulo de Young e opacidade com a adição das NCs. A presença de nanofibras de celulose reduziu o teor de umidade dos nanocompósitos ($p < 0,5$). Não houve diferença estatística significativa ($p \geq 0,05$) entre os tratamentos para as propriedades de espessura, densidade e solubilidade em água. NCs isoladas a uma concentração de ácido sulfúrico de 0,1% (NC 0.1) têm potencial para serem utilizadas como agentes de reforço em filmes à base de biopolímero, uma vez que o nanocompósito adicionado dessa nanopartícula (F0.1) apresentou boa resistência mecânica (tensão na ruptura = 7,45 MPa e módulo de Young = 471,57 MPa). A fruta-de-lobo provou ser uma fonte renovável interessante de nanofibras (casca) e amido (polpa) para a produção de nanocompósitos.

Palavras-chave: filme biodegradável, hidrólise ácida, material de reforço, propriedades mecânicas, solubilidade em água.

1. Introdução

Polímeros sintéticos convencionais oferecem muitas vantagens como desempenho mecânico, versatilidade, leveza, baixo custo e fácil processamento, especialmente em aplicações de embalagens de alimentos (KIM; CHOI; JIN, 2020). No entanto, esses materiais são considerados agentes altamente poluentes em razão de sua durabilidade, persistindo no meio ambiente por um longo período de tempo. A aplicação de polímeros naturais como o amido surgiu como uma alternativa a esses polímeros não biodegradáveis devido à sua abundância, biodegradabilidade e renovabilidade (SONI et al., 2020). No entanto, a alta solubilidade em água e a natureza quebradiça do filme de amido limita sua aplicação.

O uso da nanotecnologia no desenvolvimento de nanocompósitos contendo cargas nanométricas pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de um determinado polímero. Além disso, materiais em escala nanométrica fornecem nanocompósitos únicos com propriedades excepcionais que não são vistas em compósitos convencionais (KHALIL et al., 2012; PELISSARI et al., 2017).

Entre os preenchedores nanométricos, os materiais de celulose têm chamado a atenção e oferecem uma linha de pesquisa atual. A celulose é um dos polímeros mais abundantes do planeta. Está presente em várias fontes, incluindo plantas, bactérias e fungos. É ecologicamente correta, biodegradável, proveniente de fontes renováveis e custo acessível. Nanofibra de celulose é uma fibra de celulose em nanoescala extraída das paredes celulares das plantas. As propriedades mecânicas das nanofibras de celulose são comparáveis às de materiais sintéticos de alto desempenho (BALASUBRAMANIAM; PATEL; NAYAK, 2020).

As nanofibras de celulose podem ser extraídas de fontes naturais por hidrólise ácida resultando em celulose purificada. Nesse processo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o ácido mais comumente utilizado, pois produz nanofibras mais estáveis em soluções aquosas devido à introdução de grupos sulfato na superfície das fibras (TIBOLLA et al., 2020). Além disso, este ácido cliva as ligações glicosídicas entre as cadeias de celulose, proporcionando fibras com uma razão de aspecto elevada (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Devido à sua renovabilidade anual, os resíduos das colheitas agrícolas podem ser uma fonte valiosa de nanofibras de celulose. Diversos estudos têm demonstrado o potencial tecnológico da adição de nanoestruturas oriundas de resíduos agrícolas na melhoria das propriedades de nanocompósitos poliméricos, tais como, folha de abacaxi (CHERIAN et al., 2011), palha de trigo (KAUSHIK; SINGH, 2011), casca de banana (PELISSARI et al., 2017), bagaço de mandioca (TRAVALINI et al., 2019), bagaço de limão (SOOFI et al., 2021) entre

outros. Esses nanomateriais, quando incorporados na matriz polimérica, podem efetivamente melhorar as propriedades termomecânicas, diminuir a sensibilidade dos polímeros à água e preservar a biodegradabilidade (PELISSARI et al., 2017).

Atualmente, o resíduo proveniente do processamento das frutas vem ganhando cada vez mais atenção como alternativa de matéria-prima celulósica devido à sua disponibilidade. Anualmente, cerca de 800 milhões de toneladas de resíduos agrícolas secos são produzidos em todo o mundo (KASSAB et al., 2020). Decorrente do processamento de frutos *Solanum lycocarpum* do Cerrado brasileiro, a casca da fruta-de-lobo é um resíduo lignocelulósico com potencial para ser aplicada como agente de reforço em compósitos de alto desempenho. Além disso, o fruto pode apresentar teor de amido variando de 1,8 a 20% dependendo do estágio de maturação e estação de coleta (PASCOAL, 2014). Essa alta concentração de amido, componente responsável pela formação da matriz polimérica, faz com que a fruta-de-lobo seja uma fonte promissora na elaboração de filmes biodegradáveis.

Estudos anteriores demonstraram que o tratamento químico com diferentes concentrações de H_2SO_4 isolou com sucesso nanofibras de celulose da casca de fruta-de-lobo. Para investigar o uso potencial de nanofibras de celulose como agentes de reforço em polímeros, nanocompósitos à base de amido contendo essas nanofibras foram produzidos e caracterizados. A fim de aproveitar ao máximo a fruta-de-lobo, a polpa foi usada para obter o amido que serviu de matriz para os filmes e a casca foi empregada para isolar as nanofibras de celulose. Os nanocompósitos resultantes foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas, de barreira, ópticas, estruturais e térmicas. Ressalta-se que não há trabalhos na literatura reportando o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de amido de fruta-de-lobo reforçados com nanofibras de celulose oriundas das cascas da mesma fonte.

2. Material e métodos

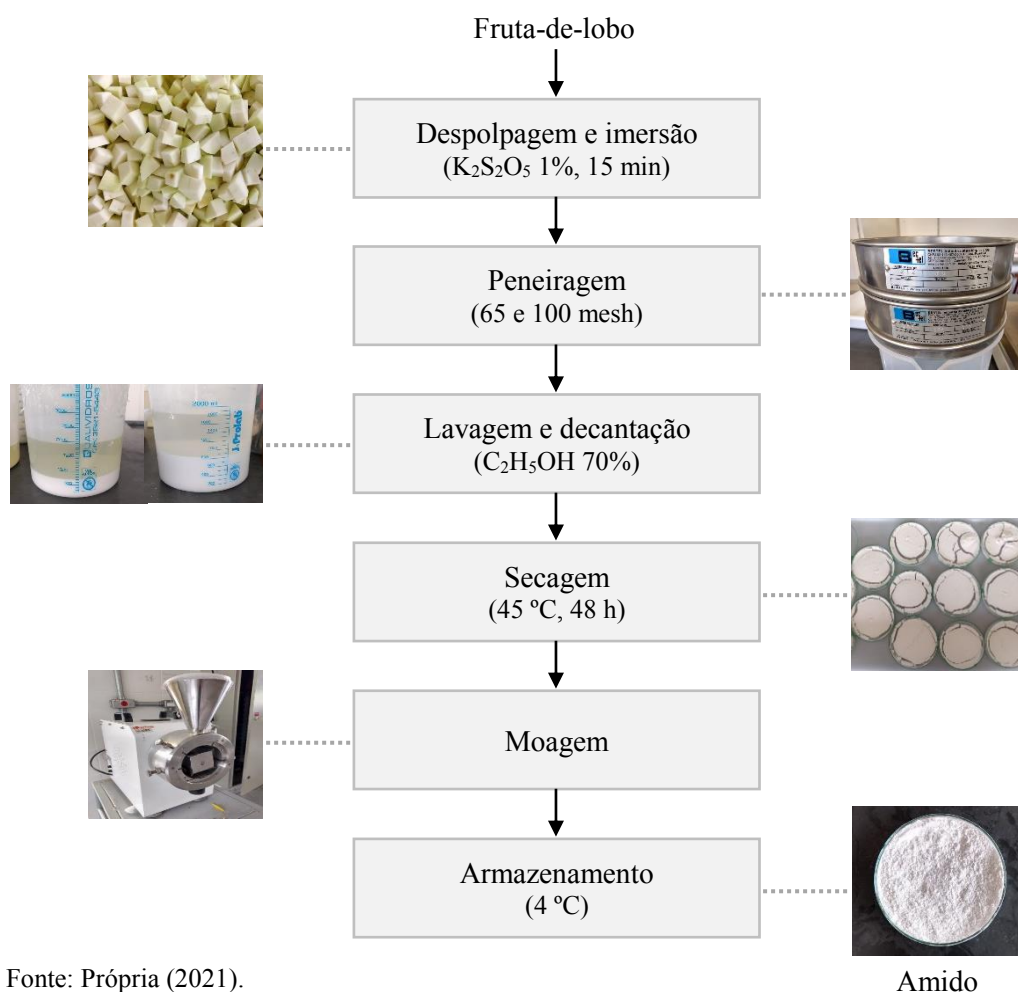
2.1 Material

O amido da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) foi extraído em estágio de maturação verde. As frutas foram colhidas na cidade de Diamantina - MG, distrito de Conselheiro Mata, Brasil (-18.228930, -43.610849) no período de janeiro de 2019, foram higienizadas e armazenadas a 4 °C até a etapa de preparação do amido. Todos os reagentes químicos utilizados no decorrer do projeto são de grau analítico.

2.2 Preparação do amido

O amido da fruta-de-lobo foi obtido pela metodologia descrita por Louzada et al., (2021), com algumas modificações (Figura 1). As frutas verdes foram lavadas, descascadas e as sementes retiradas. Pedacos da polpa foram imersos em solução de metabissulfito de potássio (1% p/v) por 15 min a fim de evitar o escurecimento enzimático. A seguir, a polpa foi desintegrada em um liquidificador na proporção de 1:3 (polpa:água destilada) para a extração do amido. O homogenato foi peneirado consecutivamente em telas de 65 e 100 malhas US, resultando em dois produtos: resíduo insolúvel e “leite” de amido. O “leite” de amido foi deixado em repouso por 3 horas e o sedimento resultante foi lavado com álcool etílico hidratado (70%) para remoção de gomas e resíduos. O material resultante foi então colocado em bandejas e seco em estufa de convecção de ar forçado (modelo TE-394/2, Tecnal Equipamentos Científicos Ltda) a 45 °C por 48 h. O amido seco foi moído em moinho de facas (modelo 226172, Lucadema Científica Ltda) e armazenado a 4 °C em recipiente lacrado.

Figura 1 – Procedimento usado para obtenção do amido de fruta-de-lobo.



Fonte: Própria (2021).

2.3 Composição centesimal do amido de fruta-de-lobo

O teor de umidade (nº 934.06), cinzas (nº 940.26) e proteína (nº 960.52) foram determinados de acordo com a AOAC (2005). O teor de umidade foi determinado pelo método de perda de peso da amostra através da remoção da água, quando submetida ao aquecimento direto em estufa à 105 °C. O teor de cinzas foi estimado pesando 2 g de amostra seca em um cadinho de porcelana calcinado, seguido de incineração a 550 °C em mufla (modelo N480, marca Novus) até a obtenção das cinzas. O método Macro Kjeldahl foi usado para determinar o conteúdo de proteína. A proteína bruta é uma medida de proteína dietética baseada na suposição de que o aminoácido médio em uma proteína contém 16% de nitrogênio. Assim, procede-se à sua avaliação indireta por intermédio da concentração de nitrogênio na amostra e utilizando-se o fator de conversão 6,25 para obtenção do resultado em equivalente proteico. A determinação do teor de amido foi realizada seguindo o método de Lane Eynon (LANE; EYNON, 1923), e o teor de lipídeo por Bligh e Dyer (1959). Todos os testes foram realizados em triplicata.

2.4 Isolamento das nanofibras de celulose

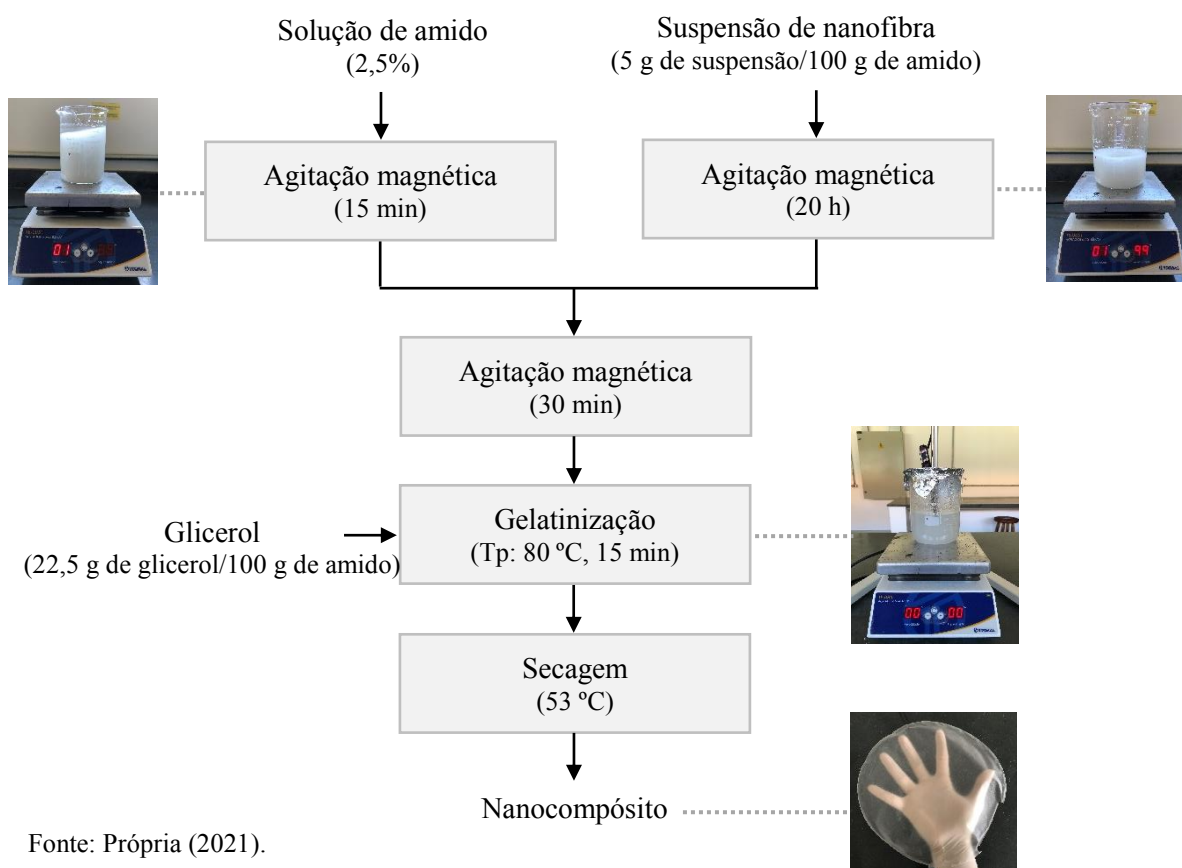
As nanofibras de celulose foram isoladas do farelo da casca da fruta-de-lobo usando o método descrito na Seção 2.3 do Capítulo 2. Foram obtidas três suspensões de nanofibras no final do procedimento: as nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 0,1% de H₂SO₄ (NC 0.1), nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 1% de H₂SO₄ (NC 1) e nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com 10% de H₂SO₄ (NC 10). A concentração de nanofibras nas suspensões (g de nanofibras/100 g de suspensão) foi de 0,70, 0,79 e 0,78 para NC 0.1, NC 1 e NC 10, respectivamente. Estes dados foram usados para preparar a formulação dos filmes nanocompósitos.

2.5 Produção dos nanocompósitos

Os filmes nanocompósitos foram elaborados de acordo com a técnica de *casting* seguindo a metodologia descrita por Krstic et al. (2017) que se fundamenta na aplicação de uma solução filmogênica (SF) sobre um suporte. A Figura 2 demonstra o fluxograma para a obtenção dos filmes nanocompósitos.

O procedimento desenvolvido envolveu a dispersão da suspensão de nanofibras (5 g de nanofibras/100 g de amido) por agitação magnética (modelo TE-0851, Tecnal Equipamentos Científicos Ltda) por 20 h. A suspensão de nanofibras foi adicionada em uma solução aquosa contendo 2,5% (p/p, em base seca) de amido de fruta-de-lobo previamente agitada por 15 min. A suspensão resultante foi homogeneizada sob agitação mecânica por 30 min e aquecida à temperatura de processo (T_p) de 80 °C. Assim que a solução filmogênica atingiu o valor de T_p foi adicionado o glicerol como plastificante (22,5 g de glicerol/100 g de amido), e a solução foi mantida a esta temperatura por 15 min. Em seguida, 100 g da solução foram vertidas em placas de teflon (20 cm de diâmetro) para atingir uma espessura constante. Os filmes nanocompósitos foram secos em estufa de circulação forçada (modelo TE-394/2, Tecnal Equipamentos Científicos Ltda) sob temperatura de 53 °C. Um filme controle (sem nanofibras) foi produzido, para avaliar o efeito da adição de nanofibras de celulose. Os filmes nanocompósitos foram condicionados em dessecadores sob 58% UR a 25 °C, por 48 h para posteriormente serem caracterizados quanto ao conteúdo de umidade, propriedades mecânicas e térmicas. Para as análises de microestrutura, FTIR e DRX as amostras dos filmes foram desidratadas em sílica gel (~ 0% UR) por 3 semanas.

Figura 2 – Procedimento usado para produzir filmes de nanocompósitos.



2.6 Caracterização dos nanocompósitos

2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície e seção transversal dos filmes foram analisadas por MEV para avaliação da microestrutura. As amostras foram fraturadas com auxílio de pinças, obtendo-se pequenos fragmentos. Essas, por sua vez, foram fixadas em stubs de alumínio por meio de fita dupla-face e posteriormente revestidas com uma camada de ouro (Sputter Coater POLARON, modelo SDC050), para melhorar a condutividade. As amostras revestidas foram visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA-LMH, Brno – República Checa) operando a uma tensão de aceleração de 10 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada (LMMA) do Programa de Pós-Graduação em Química da UFVJM – PPGQ/UFVJM.

2.6.2 Espessura, densidade e umidade

A espessura dos filmes foi realizada através de um micrômetro digital (modelo Digimatic Micrometer Series 293 MDC-Lite, Mitutoyo Corporation, Japão), com precisão de 0,1 μm . A espessura de cada filme foi determinada a partir da média de 10 medidas aleatórias.

Para determinação da densidade, as amostras dos filmes foram cortadas em quadrados (20 x 20 mm) e a espessura das mesmas foi medida. As amostras foram secas a 105 °C por 24 h e após esse período pesadas. A densidade foi calculada em função da razão entre a massa e o volume (espessura x área) do filme. A densidade foi avaliada em triplicata e os dados foram reportados como valores médios.

O conteúdo de umidade foi realizado através do método gravimétrico padrão da ASTM D644-99 (ASTM, 2007), através da secagem dos filmes em estufa a 105 °C por 24 h. A análise foi realizada em triplicata.

2.6.3 Solubilidade em água

A solubilidade foi determinada conforme a metodologia proposta por Gontard et al. (1992), na qual três discos de cada amostra de massa seca inicial conhecida e com 1,9 cm de diâmetro foram imersos em 50 mL de água destilada a 25 °C por 24 horas, sob agitação esporádica. Decorrido esse tempo, a matéria sólida insolúvel foi obtida por filtração e levada à

secagem em estufa a 105 °C por 24 horas para determinação da massa seca final da amostra. As análises foram conduzidas em triplicata e a solubilidade em água foi calculada conforme a Equação 1:

$$\%S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad [1]$$

onde %S é a porcentagem de material solubilizado, m_i é a massa seca inicial da amostra (g), e m_f é a massa seca final da amostra (g).

2.6.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas tensão na ruptura, alongação na ruptura e módulo de Young foram realizadas em um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA.TX Plus, Surrey, Inglaterra), empregando-se o programa Texture Exponent Lite. Os parâmetros foram selecionados de acordo com o método padrão da ASTM D882-12 (ASTM, 2012), sendo realizado seis determinações por cada amostra. Os corpos de prova foram cortados em dimensões de 20 mm de largura e 80 mm de comprimento, e submetidos ao teste de tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 70 mm até a ruptura do filme. A tensão na ruptura e a alongação na ruptura foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da alongação, e o módulo de Young foi obtido pela tangente na região linear da curva.

2.6.5 Propriedades ópticas

Os filmes nanocompósitos foram submetidos à análise de cor através do colorímetro espectrofotômetro CM-5 (Konica Minolta) em modo de transmitância, utilizando o iluminante D65 (luz do dia), ângulo de observação em 10° e sistema de classificação CIELab (HUNTERLAB, 1996). As medidas, realizadas em quadruplicata, foram expressas em termos dos parâmetros L^* (Luminosidade, variando do preto $L^* = 0$ ao branco $L^* = 100$), a^* ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde) e b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul). A partir desses parâmetros, foi calculado, através da Equação 2 a diferença total de cor (ΔE^*):

$$\Delta E = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad [2]$$

onde L^* e L_0 é o grau de intensidade da amostra e o padrão (filme plástico de polietileno), respectivamente, a^* e b^* são os parâmetros croma da amostra e a_0^* e b_0^* os parâmetros croma padrão.

Outro parâmetro avaliado foi a opacidade dos filmes através da metodologia descrita por Núñez-Flores et al. (2012). Para isto, amostras de filme foram cortadas e posicionadas, cuidadosamente, em contato com um lado de uma cubeta, cobrindo toda sua superfície sem dobras. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro UV-5100 (Tecnal Equipamentos Científicos Ltda) a 600 nm, utilizando uma cubeta vazia como branco. A opacidade foi calculada pela Equação 3:

$$Opacidade = \frac{A_{600}}{X} \quad [3]$$

onde A_{600} é a absorbância medida a 600 nm e X é a espessura do filme (mm).

2.6.6 Difração de raios-X (DRX)

A análise foi realizada através de um difratômetro de raios-X (Shimadzu, modelo RXD6000) operando a uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA; o alvo era Cu. Os dados de difração das amostras foram coletados em uma faixa angular de 2 a 50° (2 θ), com velocidade de varredura de 1,2°/min. O índice de cristalinidade (%) dos filmes foi estimado quantitativamente como a razão entre a área cristalina e a área total do difratograma, seguindo o método de Nara e Komiya (1983) e usando o *software* Origin 8.0 (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

2.6.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (Agilent Technologies, modelo Cary 630), provido de acessório de reflectância total atenuada (ATR). As análises foram realizadas na região do infravermelho, com 64 varreduras e comprimento de onda de 4000 a 650 cm⁻¹ para uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

2.6.8 Análise térmica

O comportamento dos nanocompósitos foi avaliado por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG). As curvas de DSC foram obtidas na célula DSC60 Shimadzu® calibrado com índio (fusão: $T_{\text{onset}}=156,63\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{\text{fus}}=28,45\text{ J.g}^{-1}$), sob atmosfera dinâmica de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} , razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, no intervalo de aquecimento de 30 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, cadinho de alumínio fechado e massa de amostra exatamente cerca de 1,5 mg. As curvas de TG/DTG foram obtidas na termobalança DTG60 Shimadzu® com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, aquecimento de 30 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL.min^{-1} , cadinho de alumina e massa de amostra exatamente cerca de 2,5 mg.

2.7 Análise estatística

Para fins comparativos das diferenças entre as médias das propriedades dos filmes de amido reforçados com nanofibras de celulose tratadas com diferentes concentrações de H_2SO_4 na etapa de hidrólise ácida, a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey de comparações múltiplas com nível de significância de 5% foram executados usando o *software* Statística 7.0 (StatSoft Inc, Tulsa, Oklahoma, EUA).

3. Resultados e discussão

3.1 Composição centesimal do amido de fruta-de-lobo

O rendimento do amido em base seca foi de 6,5%. O resultado apresentado foi similar ao encontrado por outros autores, como o de Louzada (2019), Clerici et al. (2011) e Santos (2009), cujos valores de rendimento foram 7,4%, 4,8% e 5,9%, respectivamente. O amido de fruta-de-lobo apresentou a seguinte composição centesimal em base úmida: $7,61\% \pm 0,07$ de umidade, $0,87\% \pm 0,04$ de proteínas, $0,02\% \pm 0,03$ de lipídios, $0,17\% \pm 0,02$ de cinza e $75,90\% \pm 0,14$ de amido. Clerici et al. (2011) relataram valores mais elevados em termos de umidade (12,15%), teor de proteína (6,27%), cinzas (0,38%) e conteúdo lipídico (0,18%). A discrepância nos resultados pode estar relacionada as condições sazonais, diferentes métodos de extração do amido, estádios de maturação da fruta-de-lobo, uma vez que em seu estágio de maturação verde o teor de amido é maior, entre outros fatores.

3.2 Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos à base de amido de fruta-de-lobo reforçados com nanofibras de celulose isoladas da casca de fruta-de-lobo apresentaram superfície homogênea sem bolhas ou fissuras, bem como boas características de manuseio. Isso significa que os filmes podiam ser facilmente destacados das placas sem rasgar e não eram pegajosos ou muito frágeis. As amostras foram levemente flexionadas manualmente nos sentidos vertical e horizontal, e nesse aspecto todos os filmes produzidos apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, não apresentaram fissuras ou se romperam.

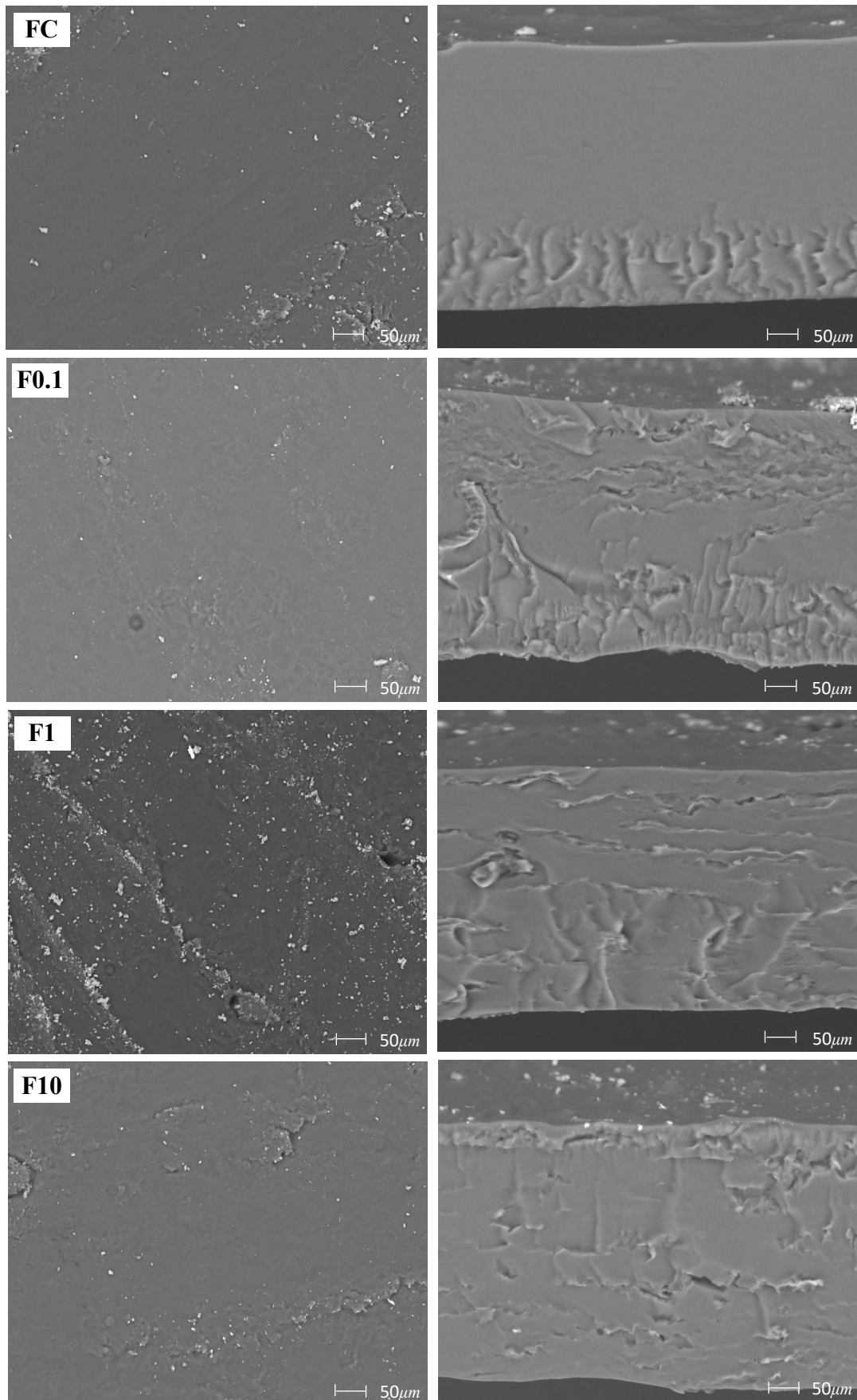
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 3 apresenta as micrografias de superfície e seção transversal dos filmes produzidos. O processo de *casting* dos filmes se mostrou eficiente na completa gelatinização dos grânulos de amido, visto que não há presença dos grânulos nas amostras.

A incorporação das nanofibras de celulose alterou significativamente a microestrutura dos nanocompósitos (F0.1, F1 e F10) em comparação ao filme controle (FC). Os nanocompósitos apresentaram estruturas não homogêneas; isto é, superfícies irregulares com imperfeições, enquanto o filme de controle exibiu uma superfície mais uniforme e lisa. Em relação à seção transversal, os nanocompósitos exibiram estruturas poliméricas menos densas e menos homogêneas com pequenas fissuras, em comparação com o filme controle.

O uso de diferentes concentrações de ácido na hidrólise ácida promoveu a obtenção de nanofibras de celulose com diferentes características, tais como tamanho (158 nm, 124 nm e 93 nm para as nanofibras hidrolisadas com 0,1%, 1% e 10% de H₂SO₄, respectivamente), potencial zeta (Tabela 1, Capítulo 2) e índice de cristalinidade (Tabela 2, Capítulo 2). Por essas circunstâncias, diferentes microestruturas são evidenciadas (Figura 3), uma vez que essas propriedades interferem no tipo de interação entre a celulose e os componentes da matriz polimérica (amido, glicerol e água) (TIBOLLA et al., 2020).

Figura 3 – Microestrutura de superfície e seção transversal do filme de amido de fruta-de-lobo (FC) e dos nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 (1200x, escala = 50 μm).



As microestruturas dos filmes demonstraram boa aderência das nanopartículas na matriz polimérica sem aglomeração significativa, indicando integridade estrutural. Isso é provavelmente uma consequência das interações de ligações de hidrogênios entre os sítios hidrofílicos do amido de fruta-de-lobo e os grupos hidroxila da celulose (AZEREDO et al., 2009). O mesmo comportamento foi relatado por Kaushik, Singh e Verma (2010) com nanofibras de celulose de palha de trigo em amido termoplástico e por Travalini e colaboradores (2019) durante o estudo do comportamento das nanofibras de celulose do bagaço da mandioca em filmes de amido de mandioca.

3.2.2 Espessura, densidade e umidade

A Tabela 1 apresenta os resultados de espessura, densidade e umidade dos filmes produzidos. Os valores de espessura semelhantes obtidos para os filmes resultaram do controle rigoroso do teor de massa seca por unidade de área da placa das soluções formadoras de filme empregadas durante o processo de *casting*.

Tabela 1 – Espessura, densidade e teor de umidade do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H₂SO₄.

Amostra	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)	Umidade (%)	Solubilidade em água (%)
FC	0,14 ± 0,01 ^a	0,86 ± 0,02 ^a	21,34 ± 0,19 ^a	22,22 ± 1,48 ^a
F0.1	0,15 ± 0,01 ^a	0,82 ± 0,01 ^a	20,74 ± 0,28 ^{ab}	19,13 ± 1,23 ^a
F1	0,15 ± 0,01 ^a	0,82 ± 0,04 ^a	20,50 ± 0,41 ^b	20,31 ± 1,11 ^a
F10	0,15 ± 0,01 ^a	0,83 ± 0,01 ^a	20,87 ± 0,15 ^{ab}	22,01 ± 1,34 ^a

^{a, b} Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A incorporação de nanofibras de celulose não promoveu diferença estatística significativa nos valores de densidade ($p \geq 0,05$, Tabela 1). No entanto, observa-se através da análise de MEV (Figura 3), que a adição de NCs nos filmes acarretou a formação de microestruturas mais abertas e porosas, e por consequência, menores valores de densidade foram encontrados. Não houve diferença estatística significativa ($p \geq 0,05$, Tabela 1) entre os filmes para a propriedade umidade, com exceção da amostra F1, onde a presença de nanofibras de celulose reduziu o teor de umidade dos nanocompósitos devido a maior afinidade do amido pela água em comparação às nanopartículas. Ortega, Arce e Garcia (2021) relataram resultados similares, onde o teor de umidade dos filmes de amido de milho não foi alterado com adição de nanopartículas de prata.

3.2.3 Solubilidade em água

No geral, menores valores de solubilidade em água foram reportados para os nanocompósitos, entretanto, estatisticamente, os valores obtidos para os filmes foram semelhantes ($p \geq 0,05$; Tabela 1), apesar da microestrutura distinta (Figura 3) e da maior retenção de água do filme controle (resultados de umidade). Portanto, a concentração de 5% de NCs utilizada nas formulações dos nanocompósitos, não foi suficiente para produzir filmes menos solúveis em água. Este resultado foi provavelmente consequência da forte interação da água com os componentes hidrofílicos da matriz (amido e celulose), ou consequência da maior tortuosidade da estrutura dos filmes adicionados de nanopartículas, o que dificultou a difusão da água.

A solubilidade está relacionada ao tipo de matéria-prima que é usada para produzir a matriz polimérica, ao tipo de interações que ocorrem na matriz, à adição e tipo de plastificante, às condições do processo e ao condicionamento do filme antes da análise, entre outros fatores (GALUS; KADZIŃSKA 2015; PELISSARI et al. 2013; WANG et al. 2015). Portanto, é crucial investigar esses fatores durante o desenvolvimento de filmes para que as propriedades do filme possam ser compreendidas e os parâmetros possam ser maximizados ou minimizados conforme necessário.

3.2.4 Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas de tensão na ruptura, alongação na ruptura e módulo de Young dos filmes; a Figura 4 ilustra as curvas tensão vs. deformação correspondentes.

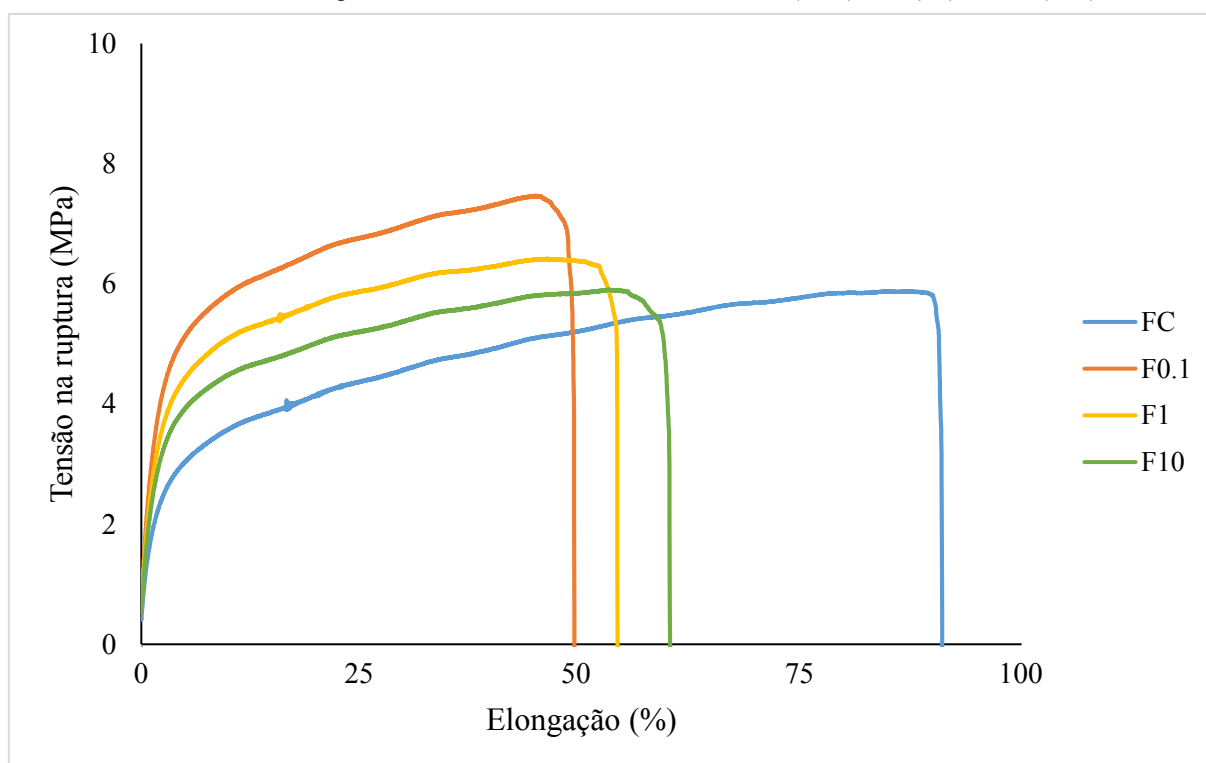
Tabela 2 – Propriedades mecânicas do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
FC	$5,19 \pm 0,34^c$	$89,33 \pm 0,22^a$	$274,38 \pm 13,05^b$
F0.1	$7,45 \pm 0,54^a$	$49,52 \pm 0,18^b$	$471,57 \pm 23,41^a$
F1	$6,47 \pm 0,50^{ab}$	$53,09 \pm 0,49^b$	$438,95 \pm 39,58^a$
F10	$6,35 \pm 0,56^b$	$58,83 \pm 0,13^b$	$429,15 \pm 16,63^a$

^{a, b, c} Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

Em comparação com o filme de controle, a tensão na ruptura e o módulo de Young dos nanocompósitos aumentaram com a adição de nanofibras de celulose, enquanto a elongação na ruptura diminuiu, promovendo a formação de filmes mais rígidos. Houve um aumento de 44% e 72% na tensão na ruptura e módulo de Young, respectivamente, para o nanocompósito F0.1 em comparação ao filme controle. A incorporação de cristalitos de celulose na matriz de amido resulta em fortes interações entre os cristalitos de celulose e entre os cristalitos de celulose e a matriz de amido, o que acaba restringindo a movimentação da matriz polimérica (LI et al., 2018). As curvas típicas de propriedades de tração confirmaram a maior flexibilidade do filme controle (maior elongação na ruptura), enquanto os nanocompósitos foram mais resistentes mecanicamente. Outros autores detectaram comportamento semelhante para as características mecânicas de filmes biodegradáveis reforçados com nanofibras de celulose (TIBOLLA et al., 2020; YANG et al., 2020; LI et al., 2018).

Figura 4 – Curvas típicas do teste de tração para o filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .



O uso da concentração mais baixa de H_2SO_4 na etapa de hidrólise ácida para obtenção das nanopartículas favoreceu a formação de filmes mais resistentes, ou seja, o filme reforçado com NC 0.1 (F0.1) obteve os maiores valores de tensão na ruptura e módulo de Young. Isso ocorre porque o maior valor de potencial zeta obtido pela suspensão de nanofibra NC 0.1 = -19,3 mV > NC 1 = -17,2 mV > NC 10 = -10,5 mV) evitou a formação de agregados,

obtendo suspensões coloidais mais estáveis com fibras de celulose individualizadas, que promovem a formação de uma rede forte e mais ordenada de nanofibras dentro do material (YANG et al., 2020).

Filmes reforçados com nanofibras de celulose obtidas com concentrações mais altas de ácido sulfúrico (F1 e F10) apresentaram redução nos valores de tensão na ruptura e módulo de Young, em comparação ao nanocompósito F0.1. No Capítulo 2 foi relatado que altas concentrações de ácido sulfúrico podem acarretar danos aos cristais de celulose (TAO et al., 2019). Portanto, a degradação das fibras de celulose interferiu nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, causando a redução nos valores de tensão na ruptura e módulo de Young.

3.2.5 Propriedades ópticas

Todos os parâmetros de cor apresentaram diferença estatística significativa entre o filme controle e os nanocompósitos ($p < 0,05$; Tabela 3).

Tabela 3 – Propriedades ópticas do filme de controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .

Amostra	L*	a*	b*	ΔE^*	Opacidade
FC	$97,48 \pm 0,14^c$	$0,07 \pm 0,01^c$	$0,66 \pm 0,02^c$	$3,16 \pm 0,14^c$	$1,91 \pm 0,01^b$
F0.1	$98,57 \pm 0,05^a$	$0,15 \pm 0,01^a$	$0,93 \pm 0,04^b$	$4,27 \pm 0,04^a$	$2,97 \pm 0,06^a$
F1	$98,05 \pm 0,13^b$	$0,10 \pm 0,01^b$	$1,03 \pm 0,07^{ab}$	$3,83 \pm 0,10^b$	$3,06 \pm 0,08^a$
F10	$98,05 \pm 0,08^b$	$0,12 \pm 0,01^b$	$1,10 \pm 0,05^a$	$3,86 \pm 0,09^b$	$3,06 \pm 0,09^a$

a, b, c Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A Figura 5 mostra a aparência dos nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose isoladas da fruta-de-lobo.

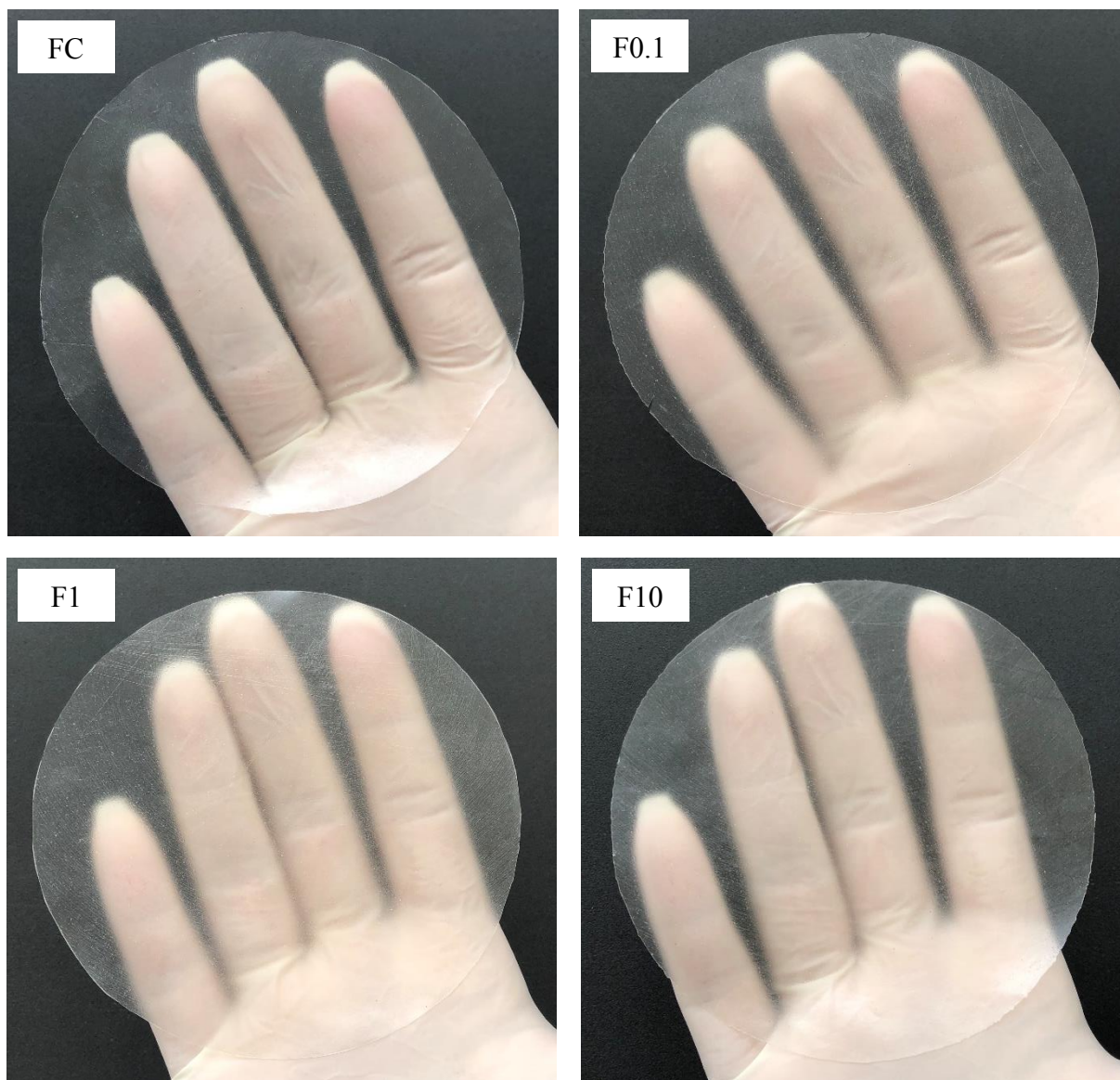
Com base nos valores L*, b* e ΔE^* , a incorporação de nanofibras de celulose produziu nanocompósitos mais claros e amarelados com cor menos uniforme do que o filme controle. Os valores do parâmetro a* foram positivos e próximos de zero para todos os filmes, indicando a ausência de tons característicos de verde.

O filme controle foi mais transparente do que os nanocompósitos (Tabela 3), evidenciando que o reforço com nanofibras aumentou a opacidade em torno de 55–60% provavelmente devido à distribuição aleatória das nanopartículas na matriz polimérica. Os valores de opacidade corroboram com a metodologia utilizada, uma vez que Nunes-Flores et

al. (2012) reportaram valores variando de 0,39 a 1,98 para filmes de gelatina comercial de pele de peixe e lignosulfonato de madeira de eucalipto.

Ainda, pela avaliação do aspecto visual observa-se claramente que o filme controle possui maior transparência e brilho do que os nanocompósitos, confirmando que a adição de nanofibras de celulose aumentou a opacidade dos filmes. A transmitância de luz do filme controle e dos nanocompósitos na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm foi: 62,95 nm para FC, 40,09 nm para F0.1, 41,98 para F1 e 41,50 nm para F10. A luz visível cobre comprimentos de onda de 380 a 780 nm e a radiação ultravioleta (UV) tem comprimentos de onda de 200 a 380 nm (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1979).

Figura 5 – Aparência do filme de controle (FC nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .

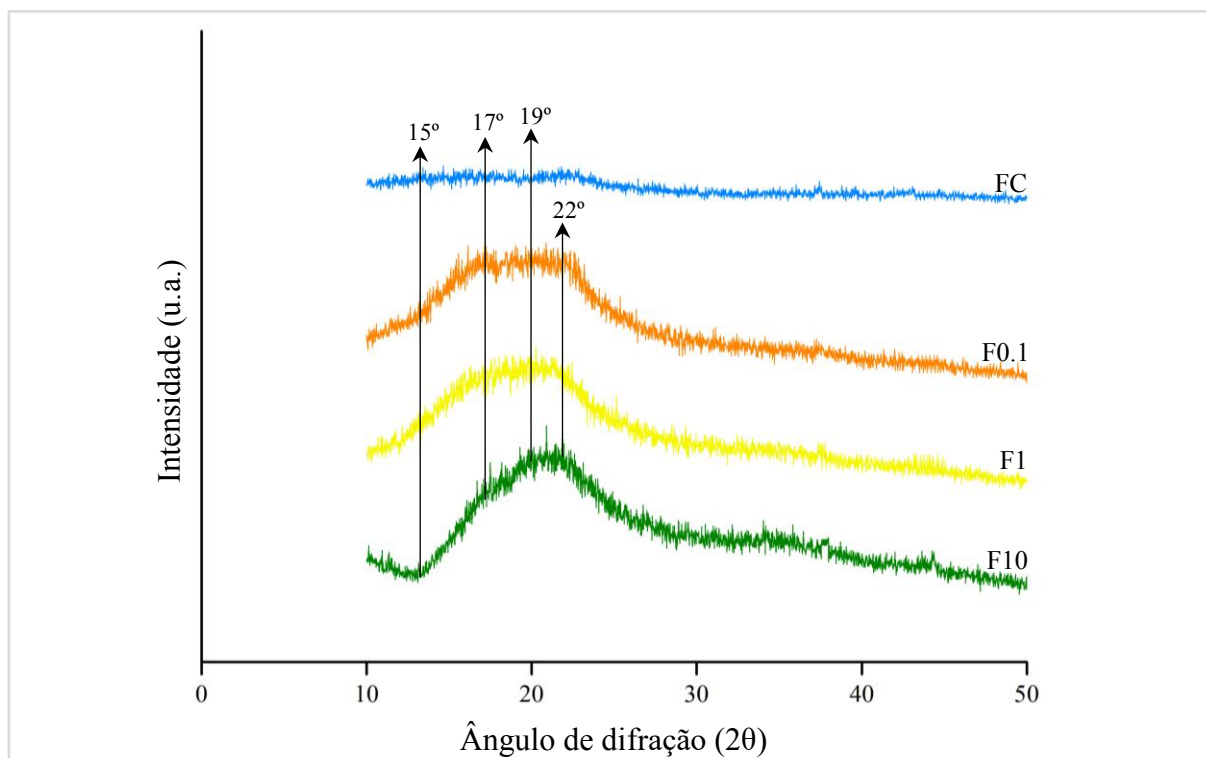


O FC apresentou maior transmitância de luz na região UV comparado aos nanocompósitos. Isso pode ter ocorrido devido ao impedimento da passagem de luz através da matriz polimérica pelas nanocargas. A diminuição na transmissão de luz pode ser dependente do tipo de carga, ou seja, os efeitos do tamanho nanométrico podem resultar em uma dispersão homogênea e fortes interações entre as nanofibras e a matriz polimérica (TIBOLLA et al., 2020). Os resultados estão de acordo com os valores de opacidade dos nanocompósitos, ou seja, filmes mais opacos são uma barreira mais eficaz contra a luz UV e UVB (radiação ultravioleta B). A utilização de filmes mais opacos pode ser uma alternativa na conservação de produtos que sofrem oxidação lipídica, já que se torna uma barreira extra contra a luz, um dos fatores que acelera o processo de oxidação.

3.2.6 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 6 apresenta os padrões de difração de raios-X correspondentes ao filme de amido de fruta-de-lobo e os filmes incorporados com nanofibras de celulose extraídas da casca de fruta-do-lobo.

Figura 6 – Padrão de difração de raio-X do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .



O difratograma do filme de controle (FC) exibiu um padrão de cristalinidade típico do tipo C, referente ao amido da fruta-de-lobo (PASCOAL et al., 2013), com picos em $2\theta = 15^\circ$, $2\theta = 17^\circ$ e $2\theta = 19^\circ$. A estrutura cristalina resulta da recristalização espontânea ou retrogradação das moléculas de amido após a gelatinização (PELISSARI et al., 2017). Os pesquisadores frequentemente detectam esse fenômeno em materiais termoplásticos à base de amido (CAO et al., 2008). Com a incorporação das nanofibras de celulose, esses picos aparecem mais nítidos do que os do filme controle, sugerindo que a introdução das NCs na matriz polimérica aumenta a cristalinidade dos nanocompósitos.

A adição de nanofibras de celulose à matriz de amido forneceu um pico em $2\theta = 22^\circ$, atribuído aos cristais de celulose I (YANG et al., 2020). Os padrões de DRX mostram que a estrutura dos nanocompósitos foi alterada, uma vez que esse pico estava ausente no filme controle. Portanto, as nanofibras de celulose preservaram sua cristalinidade dentro da matriz (ROBLES-GARCÍA et al., 2018).

Conforme o aumento da concentração de ácido para obtenção das nanopartículas, a intensidade relativa dos picos tornou-se mais proeminente, indicando que as maiores concentrações de H_2SO_4 durante a etapa de hidrólise removeu eficientemente a porção celulósica amorfa.

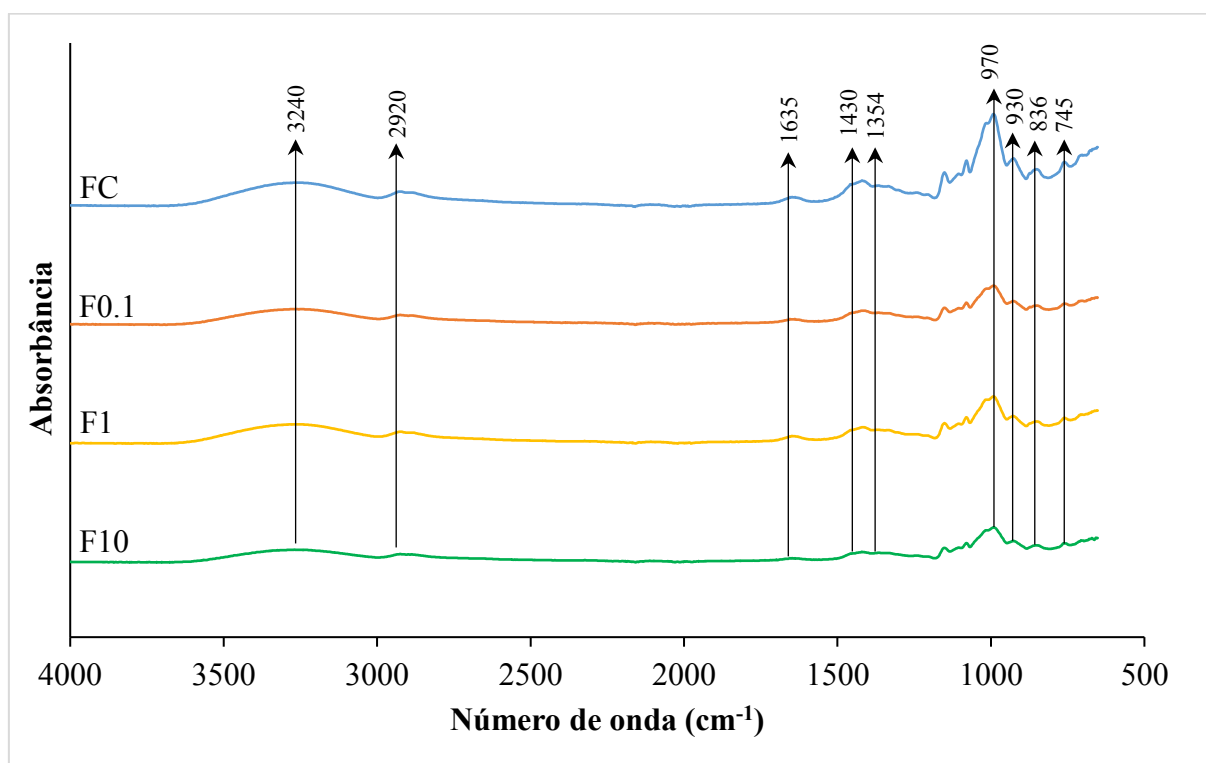
A incorporação de nanofibras de celulose aumentou o índice de cristalinidade (I_c) dos nanocompósitos de 2,4% (FC) para 18,5% (F0.1), 17,4% (F1) e 17,1% (F10), evidenciando que a incorporação de um conteúdo altamente cristalino aumenta a cristalinidade dos nanocompósitos. A maior cristalinidade das nanofibras de celulose está associada ao maior módulo de elasticidade das fibras e, também, à maior resistência dos filmes. Portanto, os resultados de DRX dos nanocompósitos estão em concordância com as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Pelissari et al. (2017) reportaram valores de cristalinidade entre 16–27% para nanocompósitos à base de amido de banana reforçados com nanofibras de celulose isoladas da casca da mesma fruta, plastificados com 25 g de glicerol/100 g de amido. Travalini et al. (2019) obtiveram valores de cristalinidade em torno de 31,4% para filmes de amido de mandioca reforçados com nanofibras de lignocelulose de bagaço de mandioca (20 g de glicerol/100 g de amido). A umidade relativa de armazenamento do compósito, formulação do filme, composição química, tamanho e cristalinidade das fibras usadas como reforço são alguns dos fatores que afetam a cristalinidade desses materiais.

3.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de comparar os tipos de interações presentes no filme de amido puro e nos nanocompósitos, foram realizadas análises de FTIR. Os espectros gerados pela análise e suas principais bandas estão apresentadas na Figura 7. No geral, os espectros dos nanocompósitos foram similares ao do filme controle, devido às semelhanças químicas entre o amido e a celulose, como também ao teor relativamente baixo (5% em peso) de nanofibras na matriz polimérica.

Figura 7 – Espectros de FTIR do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H_2SO_4 .



Todos os filmes exibiram uma ampla banda de absorção em torno de 3240 cm^{-1} correspondendo às vibrações de alongamento da ligação de hidrogênio (-OH) no amido (SUSTRINO et al., 2020). A região de espectro de 2920 cm^{-1} foi atribuída ao grupo (C-H) indicando a presença de glicerol (MA et al., 2017). As bandas encontradas em 1635 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} referem-se à vibração de ligações (-OH) de água presentes nos filmes e a flexão (C-H₂), respectivamente (PATEL et al., 2015; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013).

A banda em 1354 cm^{-1} é atribuída à flexão dos grupos -COH e -CH da celulose nos espectros dos nanocompósitos (BALAKRISHNAN et al., 2017). No espectro do filme

controle, esta banda está associada à presença do grupo amida III, relacionado a traços de proteínas que permaneceram na matéria-prima (amido) após a extração ($0,87\% \pm 0,04$ de proteínas).

A banda pronunciada na região de 970 cm^{-1} para filmes nanocompósitos refere-se às vibrações C–O e C–H, características da celulose. Para o filme controle essa banda está associada às vibrações de alongamento de C–O no amido (ZHAO; HUERTA; SALDAÑA, 2019). Foi observada a presença da banda próxima a 930 cm^{-1} em todos os espectros dos filmes produzidos, correspondente às ligações glicosídicas do amido (presença de ligações α -1,6 da amilopectina) (SANCHES et al., 2021).

A banda a 836 cm^{-1} foi atribuída ao alongamento simétrico da ligação C–O–C e deformação CH e CH₂ do amido (TIBOLLA et al., 2020). A banda em 745 cm^{-1} foi observada em todos os filmes e indica a presença de estruturas aromáticas (PELISSARI et al., 2013), podendo estar associada à presença de compostos fenólicos da fruta-de-lobo, fonte vegetal utilizada para extrair o amido.

3.2.8 Análise térmica

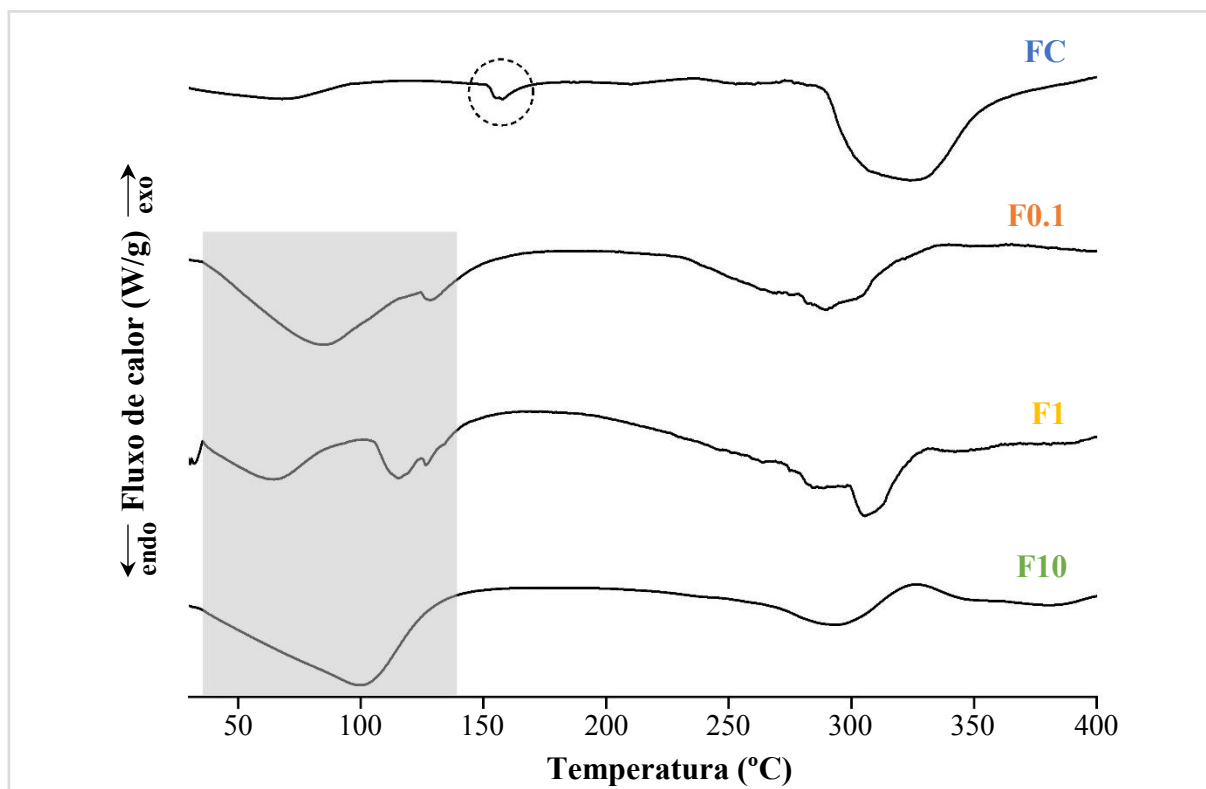
Testes de calorimetria de diferencial de varredura (DSC), análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizados nas amostras para investigar a estabilidade térmica dos filmes e também propriedades termomecânicas. A Figura 8 mostra as curvas de DSC do filme controle e dos nanocompósitos resultantes condicionados a 58% de umidade relativa.

Uma pequena redução de massa primária foi observada no filme controle em $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas essa temperatura diminui com a adição das nanofibras de celulose ($70\text{ }^{\circ}\text{C} - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), correspondendo a eliminação da umidade e evaporação de voláteis (DAUDT et al., 2017). Em seguida, de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorreu redução significativa de massa atribuída à decomposição do amido e do glicerol, devido à eliminação dos grupos hidroxila e despolimerização das cadeias de carbono do amido (TRAVALINI et al., 2019). Nesta etapa ocorre a maior taxa de degradação térmica que se reflete na redução drástica do peso dos filmes.

A Figura 9 exibe as curvas de TG e DTG das amostras dos filmes. De acordo com a literatura, este tipo de material apresenta três estágios principais de degradação térmica que ocorrem na seguinte ordem: 1) a partir de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a água absorvida do ambiente e a água disponível dentro do material é evaporada; 2) a $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fase rica em glicerol é evaporada; e 3)

a 330 °C, a degradação térmica máxima da fase rica em amido é frequentemente observada (GUTIÉRREZ et al., 2015; GUTIÉRREZ et al., 2016; GUTIÉRREZ e ALVAREZ, 2018).

Figura 8 – DSC do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H₂SO₄.

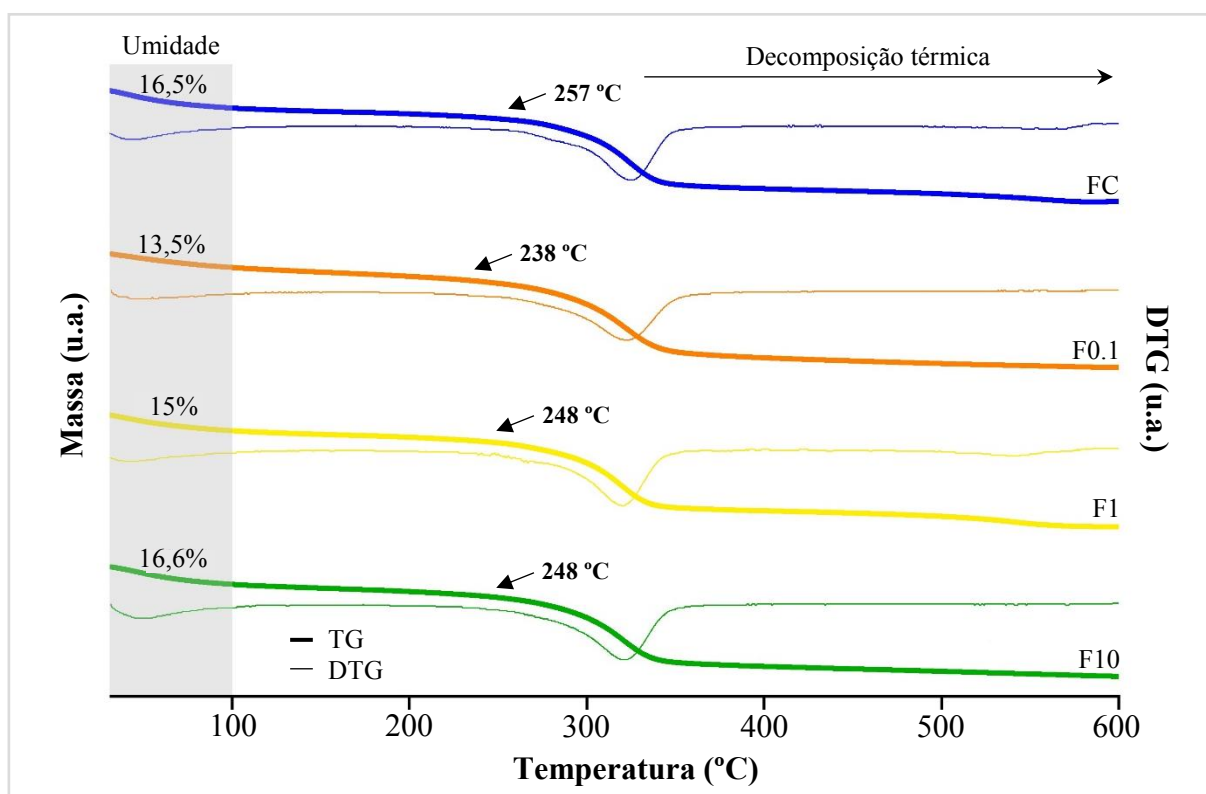


À medida que os filmes foram aquecidos, houve redução no peso do material inicial (FC reduziu em 16% da massa inicial, F0.1, F1 e F10 em 13%, 15% e 16%, respectivamente), devido à perda de voláteis. Pode-se observar que a evaporação da umidade do filme controle ocorreu por primeiro, em comparação com os filmes nanocompósitos, como mostrado na Figura 9. Isso ocorre devido ao maior teor de umidade encontrado para o FC (Tabela 1), resultando em maior perda de massa em comparação com os nanocompósitos.

Em 238 °C iniciou-se a decomposição térmica do filme F0.1, na temperatura de 248 °C os filmes F1 e F10 começaram a se decompor e a decomposição térmica do filme controle (FC) deu início na temperatura de 257 °C. Todos os filmes apresentaram comportamento semelhante no início da degradação. Acima de 400 °C, a degradação completa é observada para os nanocompósitos e o filme controle. De acordo com as curvas de TG/DTG, a maior temperatura de degradação ocorreu entre 280 e 380 °C para todas as amostras e é possível evidenciar que os nanocompósitos têm estabilidade térmica ligeiramente mais alta em

comparação com o filme controle. O maior índice de cristalinidade das nanofibras de celulose se comparado ao farelo de fruta-de-lobo é outro fator que contribui para a estabilidade térmica dos nanocompósitos (YANG et al., 2020). Comportamentos semelhantes também são relatados por outros pesquisadores (GHANBARI et al., 2018; SABA et al., 2017). Ademais, os nanocompósitos mostraram-se eficientes para serem usados em temperaturas de processamento inferiores a 230 °C.

Figura 9 – Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do filme controle (FC) e nanocompósitos reforçados com nanofibras de celulose obtidas por diferentes hidrólises ácidas com 0,1% (F0.1), 1% (F1) e 10% (F10) de H₂SO₄.



4. Conclusão

Os resultados sugerem que as nanofibras de celulose desempenham um papel fundamental em filmes nanocompósitos à base de amido e têm um grande potencial para aplicações em embalagens de alimentos a fim de melhorar sua qualidade e segurança. Os nanocompósitos mostraram uma melhora significativa nas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas em comparação com o filme de amido controle, sendo interessante seu uso como embalagem para produtos alimentícios que necessitem de prevenção da oxidação lipídica, proteção contra ganho de peso, preservação das características de textura e sabor durante o

período de armazenamento. A melhora no desempenho dos nanocompósitos pode ser explicada pelas semelhanças químicas entre o amido e a celulose e o efeito do tamanho nanométrico das fibras. No entanto, as diferentes amostras de nanofibras de celulose (NC 0.1, NC 1 e NC 10) incorporadas na matriz de amido não apresentaram diferenças expressivas nas características dos nanocompósitos, principalmente nas propriedades mecânicas (tensão na ruptura, alongação na ruptura e módulo de Young).

Assim, pode-se considerar que a amostra NC 0.1 tem potencial para ser utilizada como agente de reforço em filmes à base de biopolímero, uma vez que seu nanocompósito (F0.1) apresentou melhores propriedades mecânicas (tensão na ruptura = 7,45 MPa e módulo de Young = 471,57 MPa). Ademais, a obtenção dessa nanopartícula ocorre nas condições mais brandas do tratamento químico, sendo economicamente viáveis (do ponto de vista energético) e apresentando vantagens ambientais. As pequenas diferenças observadas nas propriedades dos nanocompósitos em relação ao tratamento químico não justificam a utilização de processos mais drásticos. Este trabalho apresentou uma possível utilização de um material proveniente de um resíduo proveniente do processamento da fruta-de-lobo como um produto inovador para futuras aplicações na indústria alimentícia.

5. Referências

AOAC – ASSOC. OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 14. ed. Washington, EUA: [s.n.], 2005.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (D882-12). In: **Annual Book of ASTM Standards**, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying (D644-99) (Withdrawn 2010). In: **Annual Book of ASTM Standards**, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENA BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, p. 31–35, 2009.

BALAKRISHNAN, P.; SREEKALA, M. S.; KUNAVAR, M.; HUSKIĆ, M.; THOMAS, S. Morphology, transport characteristics and viscoelastic polymer chain confinement in nanocomposites based on thermoplastic potato starch and cellulose nanofibers from pineapple leaf. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 176–188, 2017.

BALASUBRAMANIAM, S. L.; PATEL, A. S.; NAYAK, B. Surface modification of cellulose nanofiber film with fatty acids for developing renewable hydrophobic food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, 2020.

BLIGHT, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, 1959.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 6, p. 3804–3810, 2008.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; COSTA, L. M. M.; DE OLYVEIRA, G. M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E. R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1790–1798, 2011.

CLERICI, M. T. P.S.; KALLMANN, C.; GASPI, F. O. G.; MORGANO, M. A.; BUSTOS, M.; CHANG, Y. K. Physical, chemical and technological characteristics of *Solanum lycocarpum* A. St. - HILL (Solanaceae) fruit flour and starch. **Food Research International**, v. 44, p. 2143–2150, 2011.

DAUDT, R. M.; SINROD, A. J. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Development of edible films based on Brazilian pine seed (*Araucaria angustifolia*) flour reinforced with husk powder, **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 60–67, 2017.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 273–283, 2015.

GHANBARI, A.; TABARSA, T.; ASHORI, A.; SHAKERI, A.; MASHKOUR, M. Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 305–311, 2018.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.

GUTIÉRREZ, T.J.; ALVAREZ, V.A. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 407–420, 2017.

GUTIÉRREZ, T. J.; GUZMÁN, R.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L. Effect of beet flour on films made from biological macromolecules: Native and modified plantain flour. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 395–403, 2016.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Physico chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush cush yam and cassava starches. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 1–8, 2015.

HUNTERLAB. CIE L*a*b* color scale: Applications note. v. 8, n. 7, 1996.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 1038–1051, 2018.

KASSAB, Z.; ABDELLAOUI, Y.; SALIM, M. H.; ACHABY, M. E. Cellulosic materials from pea (*Pisum Sativum*) and broad beans (*Vicia Faba*) pods agro-industrial residues. **Materials Letters**, v. 280, 2020.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 76–85, 2011.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 337–345, 2010.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.

KIM, J. K.; CHOI, B.; JIN, J. Transparent, Water-stable, Cellulose Nanofiber-based Packaging Film with a Low Oxygen Permeability. **Carbohydrate Polymers**, 2020.

KRSTIC, M.; RADOJEVIC, M.; STOJANOVIC, D.; RADOJEVIC, V.; USKOKOVIC, P.; IBRIC, S. Formulation and characterization of nanofibers and films with carvedilol prepared by electrospinning and solution casting method. **European Journal Pharmaceutical Sciences**, v. 101, p. 160–166, 2017.

KUCIEL, S.; LIBER-KNEC, A. Biocomposites on the base of thermoplastic starch filled by wood and kenaf fiber. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, n. 3, p. 269–274, 2009.

LANE, H.; EYNON, L. Determination of reducing sugar by means of Fehling's solution with methylene blue as internal indicator. **Journal of the Society of Chemistry Industry**, v. 42, p. 32–37, 1923.

LI, M.; TIAN, X.; JIN, R.; LI, D. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 654–660, 2018.

LOUZADA, L. B. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido e farinha de fruta-do-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St. Hil). **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)** – Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

LOUZADA, L. B.; LOPES, A. T.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Effect of casting process conditions on mechanical properties and water solubility of films made from wolf fruit and its optimization. **Journal of Polymers and the Environment**, 2021.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch based nanocomposite films. **LWT- Food Science and Technology**, v. 86, p. 318–326, 2017.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 3, p. 609–617, 2002.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch - Stärke**, v. 35, p. 407–410, 1983.

NÚÑEZ-FLORES, R.; GIMÉNEZ, B.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, M. P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Role of lignosulphonate in properties of fish gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 60–71, 2012.

ORTEGA, F.; ARCE, V. B.; GARCIA, M. A. Nanocomposite starch-based films containing silver nanoparticles synthesized with lemon juice as reducing and stabilizing agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, 2021.

PASCOAL, A. M.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; BATISTA, K. A.; LELES, M. G. I.; LIÃO, L. M.; FERNANDES, K. F. Extraction and chemical characterization of starch from *S. lycocarpum* fruits. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1304–1310, 2013.

PATEL, P.; AGARWAL, P.; KANAWARIA, S.; KACHHWAHA, S.; KOTHARI, S. L.; Plant-based synthesis of silver nanoparticles and their characterization. **Nanotechnology and Plant Sciences**, p. 271–288, 2015.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, p. 1–11, 2013.

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 309–315, 2013.

ROBLES-GARCÍA, M. Á.; DEL-TORO-SÁNCHEZ, C. L.; MÁRQUEZ-RÍOS, E.; BARRERA-RODRÍGUEZ, A.; AGUILAR, J.; AGUILAR, J. A.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F. Nanofibers of cellulose bagasse from *Agave tequilana* Weber var. *azul* by electrospinning: preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 69–74, 2018.

SABA, N.; SAFWAN, A.; SANYANG, M. L.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAID, M. Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nano fibers reinforced epoxy composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 822–828, 2017.

SANCHES, A. R.; CAMELO-SILVA, M.; TUSSOLINI, L.; TUSSOLINI, M.; ZAMBIAZI, R. C.; PERTUZATTI, P. B. Development, characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **Food Chemistry**, v. 343, 2021.

SANTOS, A. P. Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis. **Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares)** – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis-GO, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, p. 728–765, 2010.

SONI, R.; ASOH, T. A.; HSU, Y. I.; SHIMAMURA, M.; UYAMA, H. Effect of starch retrogradation on wet strength and durability of cellulose nanofiber reinforced starch film. **Polymer Degradation and Stability**, 2020.

SOOFI, M.; ALIZADEH, A.; HAMISHEHKAR, H.; ALMASI, H.; ROUFEGARINEJAD, L. Preparation of nanobiocomposite film based on lemon waste containing cellulose nanofiber and savory essential oil: A new biodegradable active packaging system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 352–361, 2021.

SUTRISNO, E.; TANPICHAI, S.; PHIRIYAWIRUT, M.; CHUANGCHOTE, S. Investigation of cellulose nanofibers (CNFs) from *Macaranga hypoleuca* pulp in chemical treatment phase. **Materials Today: Proceedings**, v. 23, p.647–680, 2020.

TAO, P.; ZHANG, Y.; WUA, Z.; LIAO, X.; NIE, S. Enzymatic pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from bagasse pulp: Transition of cellulose crystal structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 214, p. 1–7, 2019.

TIBOLLA, H.; CZAİKOSKI, A.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C.; CUNHA, R. L. Starch-based nanocomposites with cellulose nanofibers obtained from chemical and mechanical treatments. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 132–146, 2020.

TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151–1161, 2019.

WANG, W.; ZHANG, Y.; YE, R.; NI, Y. Physical crosslinkings of edible collagen casing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 920–925, 2015.

YANG, M.; ZHANG, X.; GUAN, S.; DOU, Y.; GAO, X. Preparation of lignin containing cellulose nanofibers and its application in PVA nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 1259–1267, 2020.

ZHAO, Y.; HUERTA, R. R.; SALDAÑA, M. D. A. (2019). Use of subcritical water technology to develop cassava starch/chitosan/gallic acid bioactive films reinforced with cellulose nanofibers from canola straw. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 148, p. 55–65, 2019.

CONCLUSÕES GERAIS

A realização deste estudo propôs uma alternativa para a utilização de um produto inovador para futuras aplicações na indústria alimentícia, com alto teor de amilose e fácil adaptação, visando explorar de maneira sustentável o uso da biodiversidade da região do Cerrado brasileiro. A fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* A. St.-Hill) foi aproveitada de forma integral, sendo avaliado o potencial do amido (extraído da polpa) e das nanofibras de celulose (extraídas da casca) na elaboração de filmes biodegradáveis.

O amido foi obtido a partir de fruta-de-lobo verde com rendimento de 6,5%, em relação ao peso seco da fruta e o farelo da casca da fruta-de-lobo apresentou um rendimento em base seca de 26,4%. As metodologias empregadas demonstraram-se eficientes na obtenção das matérias-primas cujas características físico-químicas foram satisfatórias para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

No presente trabalho, investigou-se o uso da casca de fruta-de-lobo como fonte de biomassa lignocelulósica para obtenção de nanofibras de celulose. Dentre as diversas opções de metodologias propostas, optou-se pelo tratamento químico com diferentes concentrações de ácido sulfúrico (0,1, 1 e 10%) na etapa de hidrólise ácida. Os resultados foram satisfatórios no isolamento das fibras de casca de fruta-de-lobo na escala nanométrica, além da remoção de componentes amorfos presentes na casca, aumento da cristalinidade do material, obtenção de cargas superficiais eletronegativas e estáveis, bem como, propriedades térmicas aprimoradas das nanopartículas. Características de tamanho, cristalinidade e carga superficial são de extrema importância para conseguir uma boa dispersão e adesão do reforço (nanofibras) na matriz polimérica. Estes resultados são promissores para o estudo de materiais lignocelulósicos que podem ser aproveitados a partir de fontes similares a casca da fruta-de-lobo, como alguns resíduos ainda não explorados neste campo.

A melhora no desempenho dos nanocompósitos pode ser explicada pelas semelhanças químicas entre o amido e a celulose e o efeito do tamanho nanométrico das fibras. A incorporação de nanofibras de fruta-de-lobo na matriz de amido da mesma fonte vegetal favoreceu a obtenção de nanocompósitos com uma melhora significativa nas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas em comparação com o filme de amido controle (sem adição de nanofibras).

A escolha do melhor sistema de embalagem depende principalmente de sua aplicação. Portanto, considerando a necessidade de um sistema de embalagem biodegradável,

para ser utilizado em produtos com umidade intermediária ou baixa, o que requer propriedades mecânicas como alta resistência máxima à tração, alto módulo de Young e baixa elongação, boa barreira a água (solubilidade em água), maior opacidade e propriedades térmicas aprimoradas, o nanocompósito F0.1 apresentou as melhores condições para o sistema de embalagem desejado.

Desta forma, para a preparação das nanofibras de celulose e seu nanocompósito correspondente, a condição de tratamento químico mais adequado foi utilizando ácido sulfúrico em uma concentração de 0,1%. Ademais, a obtenção dessa nanopartícula ocorre nas condições mais brandas do tratamento químico, sendo economicamente viável do ponto de vista energético e apresentando vantagens ambientais. Os resultados encontrados neste estudo foram associados às características físico-químicas das nanofibras, concentração na matriz polimérica, eficácia do método de incorporação das mesmas e, sobretudo, a boa compatibilidade entre biopolímeros de uma mesma fonte para a elaboração de nanocompósitos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A utilização de biopolímeros para elaboração de filmes biodegradáveis ainda constitui um grande desafio. As nanofibras de celulose têm demonstrado um potencial interessante como reforço em compósitos. Desta maneira, estudos cada vez mais aprimorados devem ser realizados. A partir dos resultados obtidos neste trabalho sugerem-se para pesquisas futuras:

- Avaliar a biodegradabilidade dos nanocompósitos em solo e avaliar a estabilidade dos mesmos durante seu armazenamento e/ou utilização, submetendo-os a diferentes condições de radiação UV, luz solar, oxigênio e umidade;
- Determinar a permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao oxigênio dos nanocompósitos a fim de identificar possíveis aplicações como materiais de embalagem e/ou coberturas comestíveis;
- Avaliar a toxicidade das nanofibras de celulose frente à saúde humana;
- Aplicar coberturas comestíveis à base de amido de fruta-de-lobo reforçadas com nanofibras de celulose em produtos frescos;
- Estudar o efeito das coberturas sobre algumas características de qualidade de produtos frescos, bem como estimar a vida útil desses produtos;
- Estudar a migração das nanofibras de celulose presente na cobertura para o alimento.